N. F. STEPANOV
M. E. ERLÎKINA
G. G FILIPPOV

METODE ALE ALGEBREI LINIARE ÎN CHIMIA FIZICĂ

METODE
METODE
METODE

Editura științifică și enciclopedică

N. F. STEPANOV, M. E. ERLÎKINA, G. G. FILIPPOV

METODE ALE ALGEBREI LINIARE ÎN CHIMIA FIZICĂ

EDITURA ŞTIINŢIFICĂ ŞI ENCICLOPEDICĂ
Bucureşti, 1980

Traducere de
MARGARETA CRAIU şi ALEXANDRU BUTUCELEA

Н. Ф. Степанов, М. Е. Ерлыкина, Г. Г. Филиппов
Методы линейной алгебры
в физической химии

Redactor: MARIA BORICEAN
Tehnoredactor: CONSTANTIN IORDACHE

Coli de tipar 23,5. Bun de tipar 05. 12. 1980.

Tiparul executat sub comanda
nr. 608 la
Întreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București,
Republica Socialistă România

În această carte este redat un capitol important din aparatul matematic modern al chimiei fizice, bazat pe utilizarea metodelor algebrei liniare în descrierea unor transformări chimice complexe. Se prezintă metodele de rezolvare a problemelor întîlnite cel mai frecvent în chimia fizică, legate de combinații liniare de ecuații stoichiometrice și de găsirea unor soluții liniare și neliniare. Se definesc spațiile liniare pentru mulțimi de atomi, molecule, reacții și se dă o descriere a metodelor de calcul al funcțiilor termodinamice și al constantelor de echilibru. Se studiază și se compară metode de calcul al proprietăților fizico-chimice. Se analizează funcțiile definite din ecuațiile stoichiometrice moleculare și se examinează teoria reacțiilor staționare complexe. Modul de abordare utilizat, bazat pe metodele algebrei liniare, a căpătat în ultimii ani o largă răspîndire în literatura științifică.

Cartea poate fi utilă studenților și doctoranzilor care studiază chimia fizică modernă, precum și cercetătorilor științifici care doresc să folosească metodele algebrei liniare în rezolvarea problemelor aplicative ale chimiei fizice.

CUPRINS

INTRODUCERE

Chimia fizică, corelînd conceptele și metodele fizicii și chimiei, utilizînd sub toate aspectele un mod cantitativ de abordare a problemelor, nu poate să nu se sprijine pe o bază matematică suficient de bine dezvoltată, care cuprinde majoritatea capitolelor matematicii moderne. În chimie se aplică pe larg aparatul clasic al calculului diferențial și integral, al geometriei diferențiale, al calculului variațional, multe capitole ale analizei funcționale, ale teoriei funcțiilor de variabilă complexă, ale statisticii matematice etc. Este prezent și aparatul analizei liniare finite, față de care a apărut un interes crescînd în ultimii 10—15 ani, date fiind posibilitățile oferite odată cu folosirea calculatoarelor electronice.

Prin metodele algebrei liniare se efectuează calculul echilibrelor sistemelor complexe cu multe componente (al compoziției de echilibru) și al proprietăților fizico-chimice ale diferitelor clase de substanțe, se rezolvă probleme ale cineticii staționare, se efectuează prelucrarea corectă a unui mare număr de date experimentale etc. De regulă, interesul față de aceste probleme este condiționat de cerințele practice ale industriei și tehnicii moderne, de necesitățile de calcul și de modelare a unor procese, în care participă multe combinații care reacționează între ele. Un rol tot atît de mare îl joacă și problema certitudinii datelor obținute ca urmare a prelucrării mărimilor experimentale, problema stabilității soluțiilor pentru fiecare caz, problema alegerii formulelor de extrapolare etc.

Necesitatea de a utiliza algebra liniară în chimie a devenit în ultimii ani atît de imperioasă, încît aceasta a fost introdusă drept curs obligatoriu pentru studenți într-o serie de institute de învățămînt superior printre care și facultatea de chimie a Universității din Moscova. Pe baza cursurilor ținute la facultate au fost elaborate manuale, de exemplu cartea *Algebra liniară și unele aplicații ale acesteia* de L. I. Golovina (Nauka, Moscova, 1971). Cu toate acestea, am hotărît ca partea fizico-chimică a acestei cărți să fie precedată de o expunere a unor probleme

ale algebrei liniare și a capitolelor de matematică corespunzătoare. Aceasta se justifică prin faptul că materialul necesar pentru capitolele următoare lipsește parțial din literatura de uz didactic.

Materialul, sau este disipat în cîteva monografii de specialitate, sau apare în general numai în revistele de specialitate.

Expunerea simultană a problemelor chimiei fizice și a bazelor algebrei liniare va da posibilitatea atît cercetătorilor, cît și studenților să se orienteze mai ușor în materialul prezentat.

Sîntem convinși că o astfel de expunere va permite cititorului, mai ales dacă nu are o experiență preliminară în studiul algebrei liniare, să vadă „nu numai zîmbetul motanului din Țara minunilor ci și conturul motanului însuși".

În ceea ce privește tehnica experimentală, în domeniul chimiei fizice există multe cărți utile. Că aceste cărți, scrise special pentru cei care se ocupă cu astfel de experimente, sînt necesare, constituie un fapt neîndoielnic. În ceea ce privește teoria însăși, există însă cu mult mai puține cărți, în particular asupra aparatului matematic utilizat de aceasta, cărți care să fie scrise special pentru fizico-chimiști. Astfel de cărți nu sînt totuși mai puțin necesare decît cele cu caracter „experimental", deoarece înțelegerea și dezvoltarea teoriei însăși sînt determinate de aparatul pe care îl folosește teoria. De această idee am și fost călăuziți în elaborarea prezentei cărți.

Este natural ca prin modul de tratare ales — prezentarea simultană a materialului algebrei liniare și al chimiei fizice — într-o carte cu un astfel de volum nu au putut fi redate prea multe exemple de aplicare a metodelor algebrei liniare în chimia fizică, chiar dacă acestea prezintă importanță.

Regretăm acest lucru, dar n-am vrea ca cititorul să nu vadă pădurea din cauza copacilor. Am dorit să arătăm cum pătrund în chimia fizică modernă ideile și metodele unei analize dimensional finite și cum acestea dezvăluie multe trăsături generale în diferite domenii ale acesteia. Dacă am reușit chiar și numai parțial acest lucru, putem considera că problema pusă este rezolvată.

Desigur că nu merită să ne oprim detaliat asupra structurii cărții, întrucît aceasta rezultă suficient de clar din cuprins. Remarcăm numai faptul că capitolele din părțile a II-a și a III-a, cu excepția capitolului 1 din partea a II-a, au într-o anumită măsură un caracter de sine stătător și pot fi citite independent. Capitolul indicat mai sus servește drept introducere generală și cunoașterea acestuia este necesară pentru toate celelalte capitole.

Numerotarea formulelor s-a făcut în felul următor: în prima parte, datorită numărului mare de formule sînt indicate succesiv atît numărul paragrafului, cît și numărul formulei în paragraful respectiv, în părțile a II-a și a III-a numărul capitolului și numărul formulei din acest capitol.

În cazul în care se trimite la formule dintr-o parte diferită a cărții se indică suplimentar partea căreia îi aparține formula.

La notarea unor mărimi, a matricilor etc., ne-am străduit să folosim notațiile standard, deși nu am reușit întotdeauna, deoarece, pe de o parte, în diferite domenii ale științei se folosesc diferite notații standard pentru unele și aceleași mărimi iar, pe de altă parte, apare o acoperire a notațiilor.

Bibliografia este dată la sfîrșitul fiecărui capitol și este ordonată alfabetic. Nu am căutat să dăm o trimitere completă la literatură, așa că trimiteri la literatura periodică se fac, de regulă, numai în acele cazuri cînd materialul corespunzător lipsește din monografii sau din manuale.

Părțile întîi și a doua ale cărții sînt scrise de M. E. Erlîkina și N. F. Stepanov, partea a III-a de M. E. Erlîkina, N. F. Stepanov și G. G. Filippov. Capitolul 2 din partea a doua este scris de autori în colaborare cu A.D. Rusin.

Partea întîi

BAZELE ALGEBREI LINIARE

Capitolul 1

GENERALITĂȚI ASUPRA ALGEBREI LINIARE

1. Matrici. Definiții și mărimi fundamentale

Un tabel dreptunghiular compus din elemente ale unei mulțimi oarecare $\mathfrak{M}$ și conținînd m linii și n coloane,

$$\begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots\ldots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots\ldots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \ldots\ldots & a_{mn} \end{Vmatrix}, \tag{1.1}$$

se numește matrice de dimensiuni $m \times n$. Elementele a_{ij} ale matricii sînt elementele mulțimii date $\mathfrak{M}$; indicele i indică numărul liniei, iar indicele j numărul coloanei în care se află elementul a_{ij}. Matricea dată mai sus se notează frecvent prin

$$\|a_{ij}\| \quad (i = 1, 2, \ldots, m;\ j = 1, 2, \ldots, n) \tag{1.2}$$

sau, mai simplu, prin simbolul **A**.

Elementele mulțimii $\mathfrak{M}$ sînt de obicei numere reale sau complexe, polinoame într-o variabilă oarecare λ, funcții de una sau mai multe variabile etc. Dacă aceste elemente formează un corp comutativ*, adică pe $\mathfrak{M}$ sînt definite operațiile de adunare, scădere, înmulțire și împărțire care se efectuează în mod univoc, atunci se spune că matricea **A** este definită peste un corp comutativ. În continuare ne vom ocupa în special de matrici definite peste corpul numerelor reale $\mathfrak{R}$.

O matrice $\mathbf{A} = \|a_{ij}\|$ se numește matrice dreptunghiulară dacă $m \neq n$, și pătrată dacă $m = n$. Matricile în care fie m, fie n este egal cu 1, poartă denumiri speciale: dacă $m = 1$, adică dacă

$$\mathbf{A} = \|a_{11}\ a_{12} \ldots a_{1n}\| \text{ sau } \mathbf{A} = (a_{11}, a_{12}, \ldots, a_{1n})$$

---

* Se numește *corp* o mulțime nevidă $\mathfrak{M}$ în care se definesc două operații algebrice, dintre care una se notează aditiv (și se numește adunare, $+$) iar celelalte multiplicativ (și se numește înmulțire, $\cdot$), cu următoarele proprietăți:

i) „$+$" este asociativă, adică $x + (y + z) = (x + y) + z$ pentru orice $x, y, z \in \mathfrak{M}$;

matricea **A** poartă denumirea de *vector-linie* sau *matrice-linie;* dacă $n = 1$, adică

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ \vdots \\ a_{m1} \end{Vmatrix}, \tag{1.3}$$

atunci matricea **A** poartă numele de *vector-coloană,* sau *matrice-coloană.* Vectorul-linie se mai notează prin

$$\mathbf{A} = (a_{11}, a_{12}, \ldots, a_{1n}). \tag{1.4}$$

O matrice ale cărei elemente sînt egale cu zero se numește *matrice nulă* sau matrice zero.

Elementele matricii pătrate pentru care $i = j$, se numesc elemente de pe diagonala principală. Dacă toate elementele matricii pătrate, în afară de elementele de pe diagonala principală, sînt egale cu zero, atunci matricea

$$\begin{Vmatrix} a_{11} & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & a_{22} & \ldots & 0 \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ 0 & 0 & \ldots & a_{mm} \end{Vmatrix} \tag{1.5}$$

este *diagonală;* dacă, în plus, toate elementele de pe diagonala principală sînt egale între ele: $a_{11} = a_{22} = \ldots = a_{mm}$, matricea **A** se numește matrice scalară. Matricea scalară de dimensiuni $m \times m$, în care toate

---

ii) „+" este comutativă, adică $x + y = y + x$ pentru orice $x, y \in \mathfrak{M}$;

iii) „+" admite element neutru (numit zero), adică există un element $0 \in \mathfrak{M}$, astfel încît $x + 0 = 0 + x = x$ pentru orice $x \in \mathfrak{M}$;

iv) Orice element $x \in \mathfrak{M}$ are un invers față de „+" numit opus, adică există $x' \in \mathfrak{M}$, astfel încît $x + x' = x' + x = 0$ (x' este notat în general $-x$);

v) „·" este asociativă, adică $x \cdot (y \cdot z) = (x \cdot y)z$ pentru orice $x, y \in \mathfrak{M}$;

vi) „·" admite un element neutru (notat 1) diferit de 0, adică $1 \neq 0$ și $x \cdot 1 = 1 \cdot x = x$ pentru orice $x \in \mathfrak{M}$;

vii) Orice element nenul are un invers față de „·", adică oricare ar fi $0 \neq x \in \mathfrak{M}$ există $\bar{x} \in \mathfrak{M}$, astfel încît $x\bar{x} = \bar{x}x = 1$;

viii) „·" este distributivă față de adunare, adică
$(x + y)z = xz + yz$, $z(x + y) = zx + zy$ pentru orice $x, y, z \in \mathfrak{M}$.

Un corp $\mathfrak{M} = (\mathfrak{M}, +, \cdot)$ se spune comutativ dacă, în plus, operația „·"este comutativă. Mulțimea numerelor raționale (reale, complexe) formează evident corpuri comutative cu operațiile „+, ·", cunoscute (*N.T.*)

elementele de pe diagonala principală sînt egale cu 1, se numește matrice *unitate* și se notează cu $\mathbf{E}_m$ sau, mai simplu, cu $\mathbf{E}$:

$$\mathbf{E} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \dots 0 \\ 0 & 1 \dots 0 \\ \vdots & \vdots \quad \vdots \\ 0 & 0 \dots 1 \end{Vmatrix}. \tag{1.6}$$

În cazul unei matrici pătrate, numărul liniilor m este egal cu numărul coloanelor n, de aceea în loc de a indica dimensiunile acesteia prin $m \times m$, se spune în mod obișnuit că matricea pătrată $\mathbf{A}$ este de ordinul m.

Elementele unei matrici $\mathbf{A}$ pot fi nu numai numere și funcții, ci și alte matrici, de exemplu:

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} \mathbf{A}_{11} & \mathbf{A}_{12} \\ \mathbf{A}_{21} & \mathbf{A}_{22} \end{Vmatrix},$$

unde $\mathbf{A}_{ij}$ sînt matrici oarecare. Pentru ca $\mathbf{A}$ să fie un tabel dreptunghiular, în mod evident numărul liniilor din $\mathbf{A}_{11}$ și $\mathbf{A}_{12}$, cît și din $\mathbf{A}_{21}$ și $\mathbf{A}_{22}$, trebuie să fie egal. Analog, numărul coloanelor din $\mathbf{A}_{11}$ și $\mathbf{A}_{21}$ și din $\mathbf{A}_{12}$ și $\mathbf{A}_{22}$ trebuie să fie egal. Matricile $\mathbf{a}_{ij}$ se numesc *matrici-bloc* sau *submatrici* (termenul submatrice se folosește de asemenea într-un sens mai general pentru denumirea matricii obținute din cea inițială prin eliminarea unor linii și/sau coloane). În particular, fiecare matrice $\mathbf{A}$, poate fi scrisă ca o matrice-linie

$$\mathbf{A} = (\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_n),$$

ale cărei elemente sînt vectorii-coloană

$$\mathbf{A}_j = \begin{Vmatrix} a_{1j} \\ a_{2j} \\ \vdots \\ a_{mj} \end{Vmatrix}$$

ai matricii inițiale $\mathbf{A}$, sau ca o matrice-coloană

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} A_1^T \\ A_2^T \\ \vdots \\ A_m^T \end{Vmatrix}$$

ale cărei elemente sînt vectorii-linie,

$$\mathbf{A}_i^T = (a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{in})$$

ai matricii inițiale $\mathbf{A}$. Pentru vectorii-coloană se folosește de asemenea notația $|\mathbf{A}_j >$, iar pentru vectorii-linie, notația $< \mathbf{A}_i|$.

Exemplu. Fie dată matricea

$$A = \left\| \begin{matrix} 1 & -1 & 2 \\ 1 & 3 & -3 \end{matrix} \right\|$$

de dimensiuni 2×3. Matricea este dreptunghiulară și are elemente din corpul numerelor reale. Vectorii-coloană ai acestei matrici sînt

$$A_1 = \left\| \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right\|, \quad A_2 = \left\| \begin{matrix} -1 \\ 3 \end{matrix} \right\|, \quad A_3 = \left\| \begin{matrix} 2 \\ -3 \end{matrix} \right\|,$$

iar vectorii-linie

$$A_1^T = (1, \ -1, \ 2), \qquad A_2^T = (1, \ 3, \ -3).$$

În reprezentările date mai sus matricea A va avea forma

$$A = (A_1, A_2, A_3) \text{ sau } A = \left\| \begin{matrix} A_1^T \\ A_2^T \end{matrix} \right\|.$$

Să definim principalele operații cu matrici.

1. *Suma* a două *matrici* dreptunghiulare $A = \|a_{ij}\|$ și $B = \|b_{ij}\|$, care au aceleași dimensiuni $m \times n$, este matricea $C = \|c_{ij}\|$ cu aceleași dimensiuni, ale cărei elemente c_{ij} sînt egale cu suma elementelor corespunzătoare din A și B

$$c_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \quad (i = 1, 2, \ldots, m; \ j = 1, \ 2, \ldots, n). \tag{1.7}$$

Operația prin care asociem la două matrici suma lor se numește *adunarea matricilor*:

$$A + B = C.$$

Exemplu.

$$A = \left\| \begin{matrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{matrix} \right\|, \qquad B = \left\| \begin{matrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \end{matrix} \right\|,$$

$$C = A + B = \left\| \begin{matrix} a_{11} + b_{11} & a_{12} + b_{12} & a_{13} + b_{13} \\ a_{21} + b_{21} & a_{22} + b_{22} & a_{23} + b_{23} \end{matrix} \right\|.$$

Conform definiției, se pot aduna numai matrici cu aceleași dimensiuni. Evident, operația de adunare a matricilor se bucură de aceleași proprietăți ca și adunarea numerelor, adică de comutativitate și asociativitate:

1. $A + B = B + A$;

2. $(A + B) + C = A + (B + C)$ (asociativitate față de adunare, unde A, B și C sînt matrici oarecare de aceleași dimensiuni.

2. *Produsul unei matrici* $A = \|a_{ij}\|$ *cu un număr* (scalar) α care aparține corpului de numere dat este o matrice $C = \|c_{ij}\|$, ale cărei

elemente se obțin din elementele corespunzătoare ale lui **A** prin înmulțirea cu numărul α:

$$c_{ij} = a_{ij} \quad (i = 1, 2, \ldots, m;\ j = 1,2, \ldots, n). \tag{1.8}$$

Operația prin care asociem unei matrici și unui număr (scalar) acest produs se numește *înmulțirea matricii cu un număr* (scalar):

$$\mathbf{C} = \alpha\mathbf{A}.$$

Exemplu.

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{Vmatrix}, \quad \alpha = 5.$$

Produsul dintre **A** și $\alpha = 5$ va fi matricea

$$\mathbf{C} = 5\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} 5a_{11} & 5a_{12} \\ 5a_{21} & 5a_{22} \end{Vmatrix}.$$

În cazul produsului matricilor cu un număr sînt îndeplinite următoarele proprietăți:

1. $\alpha(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = \alpha\mathbf{A} + \alpha\mathbf{B}$;
2. $(\alpha + \beta)\mathbf{A} = \alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{A}$;
3. $(\alpha\beta)\mathbf{A} = \alpha(\beta\mathbf{A})$,

unde α și β sînt numere oarecare din corpul dat.

Operația de înmulțire a matricilor cu un număr și adunarea matricilor permit definirea *diferenței* **A** — **B** a două matrici cu aceleași dimensiuni:

$$\mathbf{A} - \mathbf{B} = \mathbf{A} + (-1)\,\mathbf{B}.$$

3. *Produsul* a două *matrici* (dreptunghiulare) **A** și **B** de dimensiuni $m \times n$ și, respectiv, $n \times p$, este o matrice **C** de dimensiuni $m \times p$, ale cărei elemente sînt obținute prin relația

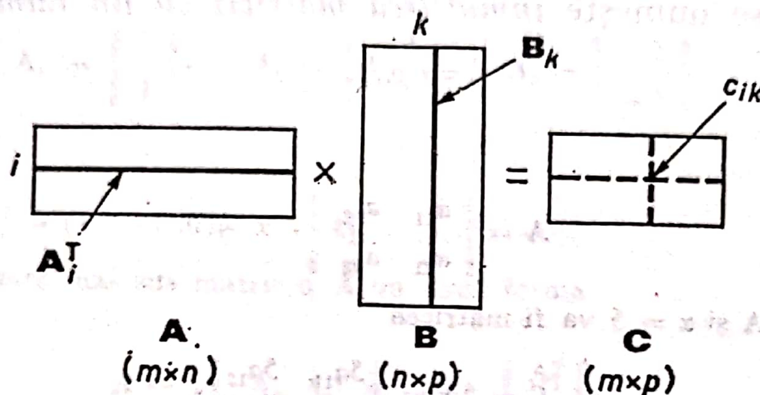
$$c_{ij} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\, b_{jk} \quad (i = 1, 2, \ldots, m;\ k = 1, 2, \ldots, p). \tag{1.9}$$

Produsul **C** al matricii **A** cu matricea **B** se notează

$$\mathbf{C} = \mathbf{AB} \tag{1.10}$$

și operația prin care asociem la două matrici produsul lor se numește *înmulțirea matricilor* (**A** cu **B**). În acest caz, se mai spune că **C** este rezultatul înmulțirii la stînga a lui **B** cu **A**, ceea ce este același lucru cu rezultatul înmulțirii la dreapta a lui **A** cu **B**.

Egalitatea (1.9) arată că elementul c_{ik} se găsește în modul următor: fiecare element a_{ij} al liniei i a matricii **A** se înmulțește cu elementul corespunzător (cu indice j) al coloanei k a matricii **B**, după care toate produsele obținute se însumează. Această operație poate fi reprezentată astfel:



În fond, elementul c_{ik} (un număr) este produsul matricii-linie $\mathbf{A}_i^T$ cu matricea-coloană $\mathbf{B}_k$, sau produsul vectorului-linie $\mathbf{A}_i^T$ cu vectorul-coloană $\mathbf{B}_k$.

Exemplu.

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{Vmatrix}, \qquad \mathbf{B} = \begin{Vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \end{Vmatrix},$$

$$\mathbf{AB} = \begin{Vmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} & a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} & a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23} \end{Vmatrix}.$$

Observăm că în timp ce pentru adunarea a două matrici este necesară coincidența dimensiunilor acestora, pentru produs este necesar ca numărul coloanelor matricii care în produs este situată la stînga să fie egal cu numărul liniilor matricii care este situată la dreapta. În mod formal, pentru dimensiunile matricilor se poate folosi următoarea schemă:

$$\underbrace{m \times n)}_{\mathbf{A}} \cdot \underbrace{(n \times p)}_{\mathbf{B}} = \underbrace{m \times p}_{\mathbf{C}}$$

În exemplul dat, produsul dintre **A** și **B** se poate efectua, dar înmulțirea lui **B** cu **A** nu are sens.

Înmulțirea matricilor are următoarele proprietăți:

1. $(\mathbf{AB})\mathbf{C} = \mathbf{A}(\mathbf{BC})$ (asociativitate);

2. $(\mathbf{A} + \mathbf{B})\mathbf{C} = \mathbf{AC} + \mathbf{BC}$
3. $\mathbf{A}(\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{AB} + \mathbf{AC}$

(2. și 3.: distributivitate)

În general, înmulţirea *nu este comutativă*, adică putem avea

$$\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA},$$

în ipoteza că ambele aceste produse sînt definite. Dacă $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$, se spune că matricile **A** şi **B** comută. Matricea $\mathbf{C} = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$ se numeşte *comutatorul* matricilor **A** şi **B**.

Exemplul 1. Fie **A** o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $m \times m$, iar **B** – o matrice diagonală de ordinul n

$$\mathbf{A} = \left\| \begin{matrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{matrix} \right\|, \quad \mathbf{B} = \left\| \begin{matrix} b_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & b_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & b_{nn} \end{matrix} \right\|.$$

Elementul c_{ik} al matricii $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$,

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\, b_{jk},$$

se reduce la

$$c_{ik} = a_{ik}\, b_{kk}$$

datorită faptului că b_{jk} este nul pentru k fixat, dacă $j \neq k$, şi este egal cu b_{kk} dacă $j = k$. Deci, dacă **B** este o matrice diagonală, la înmulţirea acesteia la dreapta cu matricea **A**, fiecare coloană $\mathbf{A}_k$ a matricii **A** se înmulţeşte cu numărul b_{kk}.

Exemplul 2. Se dă matricea **A** de dimensiuni $m \times n$, care se înmulţeşte la stînga cu matricea diagonală **B** de ordinul m. Repetînd raţionamentele de la exemplul precedent, ajungem la concluzia că la înmulţirea la stînga a matricii **A** cu matricea diagonală **B**, fiecare linie $\mathbf{A}_i^T$ a matricii **A** se înmulţeşte cu numărul b_{ii}:

$$c_{ik} = b_{ii}\, a_{ik}.$$

Exemplul 3. Dacă **B** este o matrice scalară, atunci în cele două exemple precedente toate elementele b_{ii} sînt egale între ele, $b_{ii} = b$. În consecinţă, la înmulţirea matricii **A** (la stînga sau la dreapta) cu matricea scalară **B**, avînd elementele $b_{ii} = b$, toate elementele lui **A** se înmulţesc cu unul şi acelaşi număr b, adică această înmulţire este echivalentă cu înmulţirea matricii **A** cu numărul b.

Exemplul 4. Dacă **B** este matrice unitate, atunci, aşa cum rezultă din exemplul 3, înmulţirea matricii **A** (la dreapta sau la stînga) cu aceasta o lasă pe cea din urmă neschimbată.

$$\mathbf{AE}_n = \mathbf{E}_m \mathbf{A} = \mathbf{A} \tag{1.11}$$

(**A** – matrice de dimensiuni $m \times n$).

Exemplul 5. În sfîrşit, dacă **B** este o matrice nulă de dimensiuni $n \times p$, atunci produsul **AB** este, evident, o matrice nulă de dimensiuni $m \times p$.

În cazul unei matrici pătrate, puterea acesteia se defineşte astfel:

$$\mathbf{A}^p = \underbrace{\mathbf{AA} \dots \mathbf{A}}_{p \text{ ori}} \quad (p = 1, 2, \dots). \tag{1.12}$$

Din proprietatea de asociativitate a înmulţirii rezultă că $\mathbf{A}^p \cdot \mathbf{A}^q = \mathbf{A}^{p+q}$ pentru orice două numere întregi şi pozitive p şi q.

Introducem acum încă două definiții foarte importante.

a. O matrice $\mathbf{A}^T$ se numește *transpusa* matricii $\mathbf{A}$ dacă fiecare element $(a^T)_{ij}$ al matricii $\mathbf{A}^T$ este egal cu elementul corespunzător a_{ji} al matricii $\mathbf{A}$:

$$(a^T)_{ij} = a_{ji}. \tag{1.13}$$

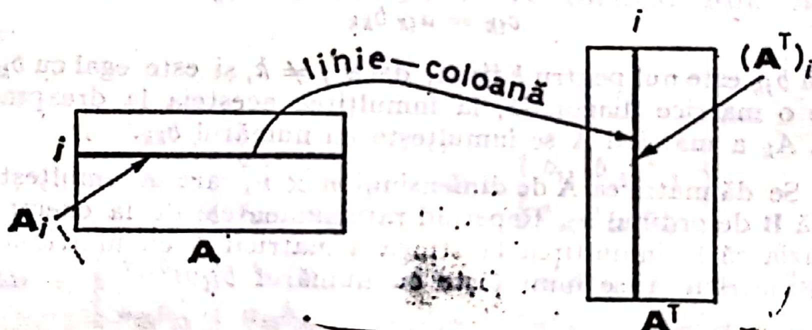
Exemplu. Fie

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{Vmatrix}$$

Atunci, conform definiției,

$$\mathbf{A}^T = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \end{Vmatrix}.$$

La transpunere, fiecare linie $\mathbf{A}_i$ a matricii $\mathbf{A}$ trece într-o coloană a matricii $\mathbf{A}^T$ avînd același indice



Operația de transpunere se bucură de următoarele proprietăți:

1. $(\mathbf{A}^T)^T = \mathbf{A}$;
2. $(\mathbf{A} + \mathbf{B})^T = \mathbf{A}^T + \mathbf{B}^T$;
3. $(\alpha\mathbf{A})^T = \alpha\mathbf{A}^T$;
4. $(\mathbf{AB})^T = \mathbf{B}^T\mathbf{A}^T$.

Primele trei proprietăți sînt evidente. De aceea vom verifica numai pe cea de a patra. Dacă $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$, atunci

$$(c^T)_{ik} = c_{ki} = \sum_j a_{kj}\, b_{ji} = \sum_j (a^T)_{jk}\, (b^T)_{ij} = \sum_j (b^T)_{ij}\, (a^T)_{jk},$$

și deci $\mathbf{C}^T = (\mathbf{AB})^T = \mathbf{B}^T\mathbf{A}^T$, ceea ce trebuia arătat.

Dacă o matrice pătrată $\mathbf{S}$ coincide cu transpusa ei, aceasta se numește matrice *simetrică*:

$$\mathbf{S}^T = \mathbf{S}.$$

Exemplu. Să examinăm produsul dintre o matrice **A** și transpusa ei, $\mathbf{B} = \mathbf{A}\mathbf{A}^T$, precum și produsul dintre matricea transpusă și cea inițială, $\mathbf{C} = \mathbf{A}^T\mathbf{A}$. Matricile transpuse ale lui **B** și **C** vor satisface relațiile

$$\mathbf{B}^T = (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^T = (\mathbf{A}^T)^T \mathbf{A}^T = \mathbf{A}\mathbf{A}^T = \mathbf{B},$$

$$\mathbf{C}^T = (\mathbf{A}^T\mathbf{A})^T = \mathbf{A}^T(\mathbf{A}^T)^T = \mathbf{A}^T\mathbf{A} = \mathbf{C},$$

adică matricile **B** și **C** sînt simetrice.

b. O matrice pătrată **A** se numește *nesingulară* (inversabilă, nedegenerată) dacă există o matrice **B**, astfel că

$$\mathbf{BA} = \mathbf{AB} = \mathbf{E}. \tag{1.14}$$

În caz contrar, matricea **A** se numește matrice *singulară* (neinversabilă, degenerată).

Matricea **B**, care satisface relația (1.14), se numește matrice *inversă* a matricii **A** și se notează cu $\mathbf{A}^{-1}$. Matricea inversă este unică pentru o matrice **A** dată. Într-adevăr, dacă ar exista o a doua matrice $\mathbf{B}_1$, care să satisfacă relația (1.14), $\mathbf{B}_1\mathbf{A} = \mathbf{E}$, atunci înmulțind la dreapta această egalitate cu **B**,

$$\mathbf{B}_1\mathbf{AB} = \mathbf{B}$$

și folosind faptul că $\mathbf{AB} = \mathbf{E}$ și $\mathbf{B}_1\mathbf{E} = \mathbf{B}_1$, ajungem la egalitatea

$$\mathbf{B}_1 = \mathbf{B},$$

ceea ce dovedește unicitatea matricii inverse. Evident, dacă $\mathbf{A}^{-1}$ este matricea inversă a lui **A**, atunci **A** este matricea inversă a lui $\mathbf{A}^{-1}$.

Operația de transformare a unei matrici în matricea inversă se bucură de proprietăți foarte asemănătoare cu proprietățile operației de transpunere:

1. $(\mathbf{A}^{-1})^{-1} = \mathbf{A}$;
2. $(\alpha\mathbf{A})^{-1} = \alpha^{-1}\mathbf{A}^{-1} (\alpha \neq 0)$;
3. $(\mathbf{AB})^{-1} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^{-1}$.

Aceste proprietăți se demonstrează în modul următor. Mai întîi, deoarece $(\mathbf{A}^{-1})^{-1}(\mathbf{A}^{-1}) = \mathbf{E}$, atunci ca urmare a unicității matricii inverse, $(\mathbf{A}^{-1})^{-1}$ trebuie să coincidă cu inversa lui $\mathbf{A}^{-1}$, adică cu **A**. Apoi, din egalitatea $(\alpha\mathbf{A})^{-1}(\alpha\mathbf{A}) = \alpha(\alpha\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{E}$, rezultă direct cea de a doua proprietate. În sfîrșit, cea de a treia rezultă din faptul că

$$(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^{-1})(\mathbf{AB}) = \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A})\mathbf{B} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{B} = \mathbf{E}$$

și din unicitatea matricii inverse.

Pentru a defini matricea inversă, în cazul unei matrici nesingulare este suficient să fie îndeplinită una din condițiile $\mathbf{AB}=\mathbf{E}$ sau $\mathbf{BA}=\mathbf{E}$, după cum vom vedea mai tîrziu.

Exemplul 1. Fie **A** o matrice diagonală. Condiția **BA** = **E** arată că

$$b_{ij}\, a_{jj} = \begin{cases} 0, & i \neq j, \\ 1, & i = j. \end{cases}$$

Deci, dacă toate elementele a_{jj} sînt diferite de zero, atunci $b_{jj} = a_{jj}^{-1}$ și $b_{ij} = 0$ $(i \neq j)$, adică **B** este diagonală, iar elementele acesteia, diferite de zero, sînt egale cu mărimile inverse ale elementelor corespunzătoare din matricea **A**.

Exemplul 2. Fie **A** o matrice nesingulară și $\mathbf{A}^T$ transpusa acesteia. Are loc egalitatea

$$\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{E}$$

Trecem acum la matricile transpuse. Deoarece **E** este simetrică, atunci

$$(\mathbf{A}^{-1}\,\mathbf{A})^T = \mathbf{A}^T(\mathbf{A}^{-1})^T = \mathbf{E},$$

adică inversa lui $\mathbf{A}^T$ este matricea $(\mathbf{A}^{-1})^T$. Pe de altă parte, inversa lui $\mathbf{A}^T$ trebuie să fie matricea $(\mathbf{A}^T)^{-1}$. Ca urmare a unicității matricii inverse, ajungem la concluzia că

$$(\mathbf{A}^T)^{-1} = (\mathbf{A}^{-1})^T, \tag{1.15}$$

deci operațiile de inversare și transpunere sînt permutabile.

În cele de mai sus am făcut cunoștință cu clase speciale de matrici cum ar fi matricile diagonale, scalare, simetrice etc. Pentru matricile pătrate se poate defini încă o clasă interesantă de matrici, și anume matricile triunghiulare. Vom introduce anticipat terminologia următoare. Dată fiind o matrice pătrată atunci spunem că elementele acesteia

$$\mathbf{A} = \left\| \begin{matrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{matrix} \right\|$$

$a_{11}, a_{22}, \ldots, a_{nn}$, adică elementele cu indici identici după linii și coloane, se află pe *diagonala principală*, elementele $a_{12}, a_{23}, \ldots, a_{i,\,i+1}, \ldots, a_{n-1,n}$ pe prima *supradiagonală*, elementele $a_{21}, a_{32}, \ldots, a_{i+1,1}, \ldots, a_{n,n-1}$ pe prima *subdiagonală* etc. În plus, spunem că toate elementele a_{ij} pentru care $i < j$, sînt situate deasupra diagonalei principale, iar elementele a_{ij} pentru care $i > j$ sînt sub diagonala principală. Prin definiție, matricea triunghiulară inferioară (respectiv superioară) este o matrice pătrată **A**, în care toate elementele de deasupra (respectiv de dedesubtul)

diagonalei principale sînt nule. De exemplu, matricea triunghiulară inferioară are forma:

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \dots 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \dots 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \dots 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & a_{nn} \end{Vmatrix}.$$

Suma a două matrici triunghiulare inferioare (respectiv superioare) este tot o matrice triunghiulară inferioară (respectiv superioară). Se observă faptul că și produsul a două matrici triunghiulare inferioare (respectiv superioare) **A** și **B**, de ordinul n este tot o matrice inferioară (respectiv superioară), **C**. Matricile diagonale sînt simultan matrici triunghiulare superioare și inferioare.

2. Mărimi legate de matrici. Determinanți

La folosirea aparatului matricial, apare deseori necesitatea de a studia diferite funcții formate din elementele matricilor. În acest paragraf va fi examinată o clasă specială de astfel de funcții pentru matricile pătrate, și anume funcțiile omogene.

După cum se știe, funcția polinomială $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ de variabilele $x_1, x_2, \dots, x_n$ se numește funcție omogenă* de gradul t dacă la înmulțirea fiecărei variabile x_i cu unul și același număr α este îndeplinită egalitatea

$$f(\alpha x_1, \alpha x_2, \dots, \alpha x_n) = \alpha^t f(x_1, x_2, \dots, x_n). \tag{2.1}$$

---

* Orice funcție nenulă f omogenă de grad t în variabilele $x_1, \dots, x_n$ definită peste un corp comutativ infinit $\mathfrak{M}$ este dată de un polinom omogen de grad t, adică are forma

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{\substack{i_1, \dots, i_n \geq 0 \\ i_1 + \dots + i_n = t}} c_{i_1 \dots i_n} x_1^{i_1} \dots x_n^{i_n},$$

$c_{i_1 \dots i_n}$ fiind constante din $\mathfrak{M}$. Într-adevăr, f fiind funcție polinomială, există un polinom P în variabilele $x_1, \dots, x_n$, astfel încît $f(a_1, \dots, a_n) = P(a_1, \dots, a_n)$ pentru orice $a_1, \dots, a_n \in \mathfrak{M}$. Cum f este omogenă de grad t, avem

$$P(\alpha a_1, \dots, \alpha a_n) = \alpha^t P(a_1, \dots, a_n) \tag{1}$$

pentru orice $\alpha \in \mathfrak{M}$. Fie P_i suma algebrică a monoamelor de grad i din P (adică forma omogenă de grad i a lui P). Avem

$$P(\alpha a_1, \dots, \alpha a_n) = \sum_{i > 0}^{s} \alpha^i P_i(a_1, \dots, a_n).$$

Exemplul 1. Funcția $f_1(x_1, x_2) = x_1^2 + x_2^2 + 3x_1x_2$ este funcție omogenă de gradul 2, deoarece $f(\alpha x_1, \alpha x_2) = \alpha^2 x_1^2 + \alpha^2 x_2^2 + 3\alpha^2 x_1 x_2 = \alpha^2 f(x_1, x_2)$.

Exemplul 2. Funcția $f_2(x) = ax + b$ nu este omogenă, deoarece $f_2(\alpha x) = a\alpha x + b \neq \alpha f_2(x)$.

Dacă se iau drept variabile elementele de matrice a_{ij}, vom spune că este definită o funcție omogenă de elemente de matrice. Cea mai simplă funcție omogenă de elemente de matrice va fi o funcție de gradul 1, de exemplu o funcție de forma

$$f(a_{11}, a_{22}, \ldots, a_{nn}) = a_{11} + a_{22} + \ldots + a_{nn} = \sum_{i=1}^{n} a_{ii}. \tag{2.2}$$

Această funcție poartă denumirea de *urmă* a matricii pătrate **A** și se notează cu Sp **A** sau Tr **A**. La înmulțirea matricii cu numărul α fiecare element al acesteia, printre care și a_{ii}, se înmulțește cu α. Prin urmare

$$\mathrm{Sp}\,(\alpha \mathbf{A}) = \alpha \mathrm{Sp}\,\mathbf{A}.$$

Deoarece pentru matricea transpusă $(a^T)_{ij} = a_{ji}$, atunci $(a^T)_{ii} = a_{ii}$ și, deci

$$\mathrm{Sp}\,\mathbf{A}^T = \mathrm{Sp}\,\mathbf{A}.$$

Să examinăm acum o altă funcție omogenă de elementele matricii **A**:

$$f(a_{ik}, a_{jl}, a_{il}, a_{jk}) = a_{ik}\,a_{jl} - a_{il}\,a_{jk}. \tag{2.3}$$

Evident, această funcție este omogenă și de gradul 2. Ea are o particularitate interesantă, și anume dacă se schimbă între ele argumentele care conțin indici identici după linii sau coloane, funcția își schimbă semnul. Într-adevăr, schimbînd locul lui a_{ik} și a_{il} și, simultan, a_{jk} și a_{jl}, obținem

$$f(a_{il}, a_{jk}, a_{ik}, a_{jl}) = a_{il}\,a_{jk} - a_{ik}a_{jl} =$$
$$= -(a_{ik}a_{jl} - a_{il}a_{jk}) = -f(a_{ik}, a_{jl}, a_{il}, a_{jk}).$$

Un rezultat analog se obține la schimbarea locurilor elementelor de matrice avînd identici indicii coloanelor. Un astfel de procedeu, este

---

s fiind gradul lui P. Din (1) rezultă că polinomul

$$G(Z) = \sum_{i \neq t} Z^i P_i(a_1, \ldots, a_n) + Z^t\,(P_t\,(a_1, \ldots, a_n) - P(a_1, \ldots, a_n))$$

admite ca soluție orice $\alpha \in \mathfrak{M}$. Deoarece $\mathfrak{M}$ este corp comutativ infinit, deducem că $G \equiv 0$ (în caz contrar, G ar avea o mulțime infinită de rădăcini, ceea ce este contradictoriu). Deci, dacă $i \neq t$, $P(a_1, \ldots, a_n) = 0$ pentru orice $a_1, \ldots, a_n \in \mathfrak{M}$. Aplicînd succesiv raționamentul de mai sus (după fiecare a_i) deducem că $P_i \equiv 0$ pentru $i \neq t$.

Obținem deci că $P = P_t$ este un polinom omogen de grad t. (*N.T.*)

echivalent, după cum este ușor de observat, cu schimbarea simultană a locului în fiecare produs, fie a celui de al doilea indice (k și l) — adică indicii a două coloane ale matricii **A** — fie a primilor doi indici (i și j) — adică indicii a două linii ale matricii **A**. La o astfel de permutare a perechii de indici ai liniilor sau coloanelor, funcția (2.3) își schimbă semnul, adică, așa cum se spune, este antisimetrică față de permutarea indicilor liniilor și coloanelor. În acest caz nu este important dacă în funcția (2.3) își schimbă locul indicii liniilor sau coloanelor. Dacă se permută atît indicii liniilor cît și ai coloanelor, atunci această funcție, schimbîndu-și de două ori semnul, rămîne nemodificată.

Definiție. O funcție omogenă de gradul n, dată pentru toate elementele a_{ij} ale matricii pătrate **A** de ordinul n și antisimetrică față de permutarea oricărei perechi de indici ai liniilor sau coloanelor matricii **A**, se numește determinant al matricii **A** și se notează det**A** (sau $|\mathbf{A}|$, sau $d(\mathbf{A})$, sau Δ)*. Pentru a da în mod univoc sensul acestei funcții ** și valoarea acesteia pentru fiecare matrice **A**, se introduce convenția: coeficientul din fața produsului $a_{11}a_{22} \ldots a_{nn}$ este egal cu 1.

Să clarificăm structura detaliată a determinantului. Mai întîi, din definiție rezultă că această funcție este o sumă algebrică de produse de forma ***

$$a_{i_1j_1}\, a_{i_2j_2} \ldots a_{i_nj_n}.$$

Să presupunem că într-un astfel de produs care intră în structura determinantului, doi indici ai liniilor coincid, de exemplu $i_1 = i_2$. Schimbînd locurile acestora, lăsăm produsul neschimbat. Pe de altă parte, o astfel de permutare a lui i_1 cu i_2 în determinant duce la schimbarea semnului acestuia, așa că și în fața produsului dat semnul trebuie de asemenea să se schimbe. O astfel de situație, în care produsul nu-și schimbă semnul și în același timp își schimbă semnul, poate apărea numai dacă coeficientul din fața acestui produs este egal cu zero, adică dacă nu intră în determinant produse cu doi sau mai mulți indici identici ai liniilor (sau coloanelor). Cazul în care produsul este egal cu zero datorită unui element oarecare $a_{i_kj_k}$ nul nu este interesant, sau este doar un caz particular.

Astfel, în fiecare produs $a_{i_1j_1}\, a_{i_2j_2} \ldots a_{i_nj_n}$ toți indicii i_k, la fel ca și indicii j_l, sînt diferiți. Schimbînd în fiecare produs locul factorilor,

* În literatura de specialitate o funcție $\varphi = \varphi(a_{11}, a_{22}, \ldots, a_{nn})$, $\varphi: (\mathfrak{M}^n)^n \to \mathfrak{M}$, antisimetrică față de permutarea oricărei perechi de indici ai liniilor sau coloanelor matricii $\mathbf{A} = (a_{ij})$, se numește funcție *alternată*. Se numește determinant dacă este multiliniară, alternată și duce matricea unitate în $1 \in \mathfrak{M}$, adică $\varphi(1, 0, \ldots, 0, 0, 1, \ldots, 0, \ldots, 0, \ldots, 0, 1) = 1$ (Vezi **I. D. Ion** și **N. Radu**, *Algebră*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975, p. 176). (*N.T.*)

** În caz contrar funcția nulă $f(a_{11}, \ldots, a_{nn}) = 0$, de exemplu, ar satisface și ea condițiile noastre. (*N.T.*)

*** Conform notei de la p. 25. (*N.T.*)

putem obține întotdeauna ca indicii i_k sau indicii j_l să fie ordonați într-un anumit fel, de exemplu să fie în ordine crescătoare:

$$a_{1j_1}\ a_{2j_2} \dots a_{nj_n}.$$

Considerăm acum produsul $p_1 = a_{11}a_{22} \dots a_{nn}$ și produsul $p_2 = a_{12}a_{21} \dots a_{nn}$ obținut din primul prin permutarea indicilor din prima și a doua coloană. Prin convenția indicată, coeficientul din fața lui p_1 este egal cu 1. Fie λ coeficientul din fața lui p_2. Atunci, pentru determinant putem scrie

$$\det \mathbf{A} = p_1 + \lambda p_2 + \dots,$$

unde prin puncte sînt indicați toți ceilalți termeni, diferiți de p_1 și p_2. În determinant permutăm indicii în coloanele întîi și a doua. În acest caz, p_1 trece în p_2, iar p_2 trece în p_1. Ceea ce este important pentru noi, este faptul că ceilalți termeni trec în produse oarecare noi care nu coincid nici cu p_1, nici cu p_2. La o astfel de permutare determinantul își schimbă semnul. De aceea se poate scrie

$$\underset{\text{pînă la permutare}}{p_1 + \lambda p_2 + \dots} = -\underset{\text{după permutare}}{(p_2 + \lambda p_1 + \dots)}$$

Trecem totul în partea stîngă,

$$(p_1 + \lambda p_1) + (\lambda p_2 + p_2) + \dots = 0,$$

sau

$$(1 + \lambda)p_1 + (1 + \lambda)p_2 + \dots = 0.$$

Pentru ca această egalitate să fie îndeplinită independent de alegerea matricii **A**, este necesar și suficient, ca $1 + \lambda = 0$, adică $\lambda = -1$. Pentru permutarea în $p_1 = a_{11}a_{22} \dots a_{nn}$ a oricărei perechi de indici ai coloanelor, j_k și j_l, găsim același rezultat: coeficientul din fața produsului obținut trebuie să fie egal cu -1.

Dacă după o astfel de permutare a unei perechi de indici ai coloanelor se face încă o permutare a altei perechi de indici, atunci determinantul își schimbă de două ori semnul, adică rămîne nemodificat. Coeficientul din fața produsului obținut din cel inițial $p_1 = a_{11}a_{22} \dots a_{nn}$ prin aplicarea de două ori a permutărilor unor perechi este egal cu $+1$. Acest rezultat se generalizează mai departe fără greutate: coeficientul din fața oricărui produs $a_{1j_1}\ a_{2j_2} \dots a_{nj_n}$ în determinant este egal cu -1, dacă setul de indici $j_1, j_2, \dots, j_n$ se obține din setul inițial $1,2, \dots, n$, printr-un număr impar de permutări ale unor perechi, numite transpoziții, și este egal cu $+1$ dacă acesta se obține din setul inițial printr-un număr par de transpoziții. Dacă setul de indici $j_1, j_2, \dots, j_n$ se obține din setul $1, 2, \dots, n$ printr-un număr par de transpoziții, atunci se spune că permutarea globală a indicilor este pară, în caz contrar impară.

Astfel, pentru matricea pătrată **A** de ordin n se poate scrie

$$\det \mathbf{A} = \sum_{p} (-1)^p P a_{11} a_{22} \ldots a_{nn}, \tag{2.4}$$

unde P este simbolul unei permutări oarecare de indici ai coloanelor (liniilor), p — paritatea permutării, egală cu 0 dacă permutarea este pară ($(-1)^0 = 1$), și egală cu 1 dacă permutarea este impară ($(-1)^1 = -1$), iar sumarea se face pentru toate permutările posibile, incluzînd pe cea identică, cînd indicii nu se permută ($p = 0$). După cum se știe, numărul de permutări a n elemente este egal cu $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots n$. În consecință, determinantul matricii **A** de ordin n include în cazul general $n!$ termeni.

Exemplul 1. Fie:

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 2 & 6 \\ 12 & 5 \end{Vmatrix}.$$

Pentru această matrice de ordinul doi avem

$$p_1 = a_{11}a_{22} = 2 \cdot 5 = 10, \; p_2 = a_{12}a_{21} = 6 \cdot 12 = 72.$$

Prin urmare

$$\det \mathbf{A} = 10 + (-1) \cdot 72 = 10 - 72 = -62.$$

Exemplul 2. Fie

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 2 & 3 & 1 \\ -2 & 4 & 3 \end{Vmatrix}.$$

Să alcătuim produsele posibile ale elementelor din **A**:

Permutarea	Produsul	Paritatea
	$a_{11}a_{22}a_{33} = 1 \cdot 3 \cdot 3 = 9$	0
1 și 2	$a_{12}a_{21}a_{33} = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$	1
1 și 3	$a_{13}a_{22}a_{31} = (-1) \cdot 3 \cdot (-2) = 6$	1
2 și 3	$a_{11}a_{23}a_{32} = 1 \cdot 1 \cdot 4 = 4$	1
1 și 2 apoi 1 și 3	$a_{12}a_{23}a_{31} = 1 \cdot 1 \cdot (-2) = -2$	0
1 și 2 apoi 2 și 3	$a_{13}a_{21}a_{32} = (-1) \cdot 2 \cdot 4 = -8$	0

Deci,

$$\det \mathbf{A} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 2 & 3 & 1 \\ -2 & 4 & 3 \end{vmatrix} = 9 - 6 - 6 - 4 - 2 - 8 = -17.$$

Calculul valorii determinanţilor pe această cale constituie o problemă care necesită un volum destul de mare de muncă. Pentru determinanţi de ordinul patru trebuie scrişi $4! = 24$ termeni, pentru determinanţi de ordinul cinci, $5! = 120$ ş.a.m.d. Pentru a găsi mijloace de calcul mai simple ale acestor valori, trebuie să clarificăm mai întîi proprietăţile determinanţilor.

Proprietăţile determinanţilor. 1. La o transpoziţie (o permutare în perechi) a liniilor sau coloanelor unei matrici, determinantul acesteia îşi schimbă semnul. Această proprietate decurge direct din definiţie.

2. La înmulţirea tuturor elementelor unei linii (sau coloane) date a unei matrici **A** cu unul şi acelaşi număr α, determinantul acesteia se înmulţeşte cu acest număr. Această proprietate se obţine de asemenea fără dificultate din definiţie, deoarece în fiecare produs care intră în determinant există în mod obligatoriu un element şi numai unul din fiecare linie (sau coloană).

La înmulţirea tuturor liniilor cu unul şi acelaşi număr, adică la înmulţirea unei matrici **A** de ordinul n cu numărul α, determinantul acesteia se înmulţeşte cu α^n (funcţie omogenă de gradul n!).

3. Dacă elementele unei linii oarecare $\mathbf{A}_i^T$ a unei matrici **A** sînt scrise sub forma de sumă a două elemente, $a_{ij} = b_{ij} + c_{ij}$ $(j = 1, 2, ..., n)$, atunci prin înlocuirea acestei expresii în formula (2.4) obţinem

$$\det\mathbf{A} = \sum_p (-1)^p P a_{11} a_{22} \ldots (b_{ii} + c_{ii}) \ldots a_{nn} =$$

$$= \sum_p (-1)^p P a_{11} a_{22} \ldots b_{ii} \ldots a_{nn} + \sum_p (-1)^p P a_{11} a_{22} \ldots c_{ii} \ldots a_{nn} =$$

$$= \det\mathbf{A}_b + \det\mathbf{A}_c,$$

unde $\mathbf{A}_b$ şi $\mathbf{A}_c$ sînt matrici în care elementele a_{ij} din linia i sînt înlocuite cu b_{ij} şi respectiv c_{ij}. Astfel, dacă linia i, $\mathbf{A}_i^T$, a matricii **A** este scrisă ca sumă a două linii $\mathbf{B}_i^T$ şi $\mathbf{C}_i^T$, atunci determinantul **A** este egal cu suma determinanţilor; totodată matricea unuia din ei se obţine înlocuind elementele a_{ij} $(j = 1, 2, ..., n)$ din **A** cu elementele b_{ij}, iar matricea celuilalt înlocuind elementele a_{ij} cu c_{ij}. O afirmaţie analoagă se poate face şi pentru coloane.

4. Dacă elementelor unei linii oarecare a unei matrici **A** li se adaugă elementele corespunzătoare unei alte linii oarecare înmulţite cu numărul α, atunci determinantul matricii obţinute **B** va fi egal cu determinantul lui **A**. Cu alte cuvinte, în cazul unei astfel de transformări a matricii **A**, determinantul acesteia nu se modifică. Vom demonstra această afirmaţie. Conform celor spuse, elementele lui **B** coincid cu elementele lui **A**, cu excepţia elementelor din linia i, pentru care

$$b_{ij} = a_{ij} + \alpha a_{kj} \quad (k \neq i;\ j = 1,2, \ldots, n).$$

Prin urmare,

$$\det\mathbf{B} = \sum_P (-1)^p P\, a_{11}a_{22} \dots b_{ii} \dots a_{nn} =$$

$$= \sum_P (-1)^p P a_{11}a_{22} \dots (a_{ii} + \alpha a_{ki}) \dots a_{nn} =$$

$$= \sum_P (-1)^p P a_{11}a_{22} \dots a_{ii} \dots a_{nn} + \alpha \sum_P (-1)^p P a_{11}a_{22} \dots a_{ki} \dots a_{nn}. \qquad (2.5)$$

În cea de a doua sumă fiecare produs conține obligatoriu doi indici asemănători ai liniilor, la elementele care intră în produs. De exemplu, primul produs are forma

$$a_{11}a_{22} \dots a_{ki} \dots a_{kk} \dots a_{nn}$$

cînd $k > i$. Aici pe locul i și pe locul k indicele liniei la elementele de matrice este unul și același, k. La transpoziția indicilor liniilor pe aceste locuri, produsul dat rămîne nemodificat; pe de altă parte, după efectuarea transpoziției acesta trebuie să apară în determinant cu semnul schimbat. Prin urmare, în cazul dat, din determinant se va găsi un produs corespunzător, dar cu semn opus. Astfel de produse se anulează reciproc, așa că cea de a doua sumă din (2.5) devine nulă, prima sumă nefiind altceva decît determinantul lui **A**, ceea ce și era de demonstrat.

În mod analog se demonstrează afirmația pentru coloane: dacă la o coloană oarecare a matricii **A** se adaugă o altă coloană oarecare a acesteia, înmulțită cu un număr arbitrar α, atunci determinantul lui **A** nu se modifică.

Cu ajutorul acestei proprietăți, determinantul oricărei matrici poate fi redus la determinantul unei matrici în care pe fiecare linie există nu mai mult de un element diferit de zero.

Exemplul 1. Vom folosi drept exemple acele matrici ale căror determinanți au fost deja obținuți mai înainte,

$$\mathbf{A}_1 = \begin{Vmatrix} 2 & 6 \\ 12 & 5 \end{Vmatrix}, \qquad \det\mathbf{A}_1 = \begin{vmatrix} 2 & 6 \\ 12 & 5 \end{vmatrix}.$$

Să scădem din a doua coloană pe prima înmulțită cu 3:

$$\det\mathbf{A}_1 = \begin{vmatrix} 2 & 6 \\ 12 & 5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 6 - 2\cdot 3 \\ 12 & 5 - 12\cdot 3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 12 & -31 \end{vmatrix}.$$

După aceasta, în expresia obținută ne vom folosi de aceeași proprietate și vom adăuga la prima coloană pe a doua, înmulțită cu 12/31:

$$\det\mathbf{A}_1 = \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 12 & -31 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 + 0\cdot 12/31 & 0 \\ 12 - 31\cdot 12/31 & -31 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -31 \end{vmatrix} = -62.$$

Exemplul 2.

$$A_2 = \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 2 & 3 & 1 \\ -2 & 4 & 3 \end{vmatrix}.$$

În determinantul A_2 scădem din a doua coloană pe prima, iar la a treia coloană adăugăm pe prima:

$$\det A_2 = \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 2 & 3 & 1 \\ -2 & 4 & 3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1-1 & -1+1 \\ 2 & 3-2 & 1+2 \\ -2 & 4+2 & 3-2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 3 \\ -2 & 6 & 1 \end{vmatrix}.$$

După aceasta, la prima coloană o adăugăm pe a doua, înmulțită cu -3:

$$\det A_2 = \begin{vmatrix} 1 - \quad 0 & 0 & 0 - \quad 0 \\ 2 - 1\cdot 2 & 1 & 3 - 1\cdot 3 \\ -2 - 6\cdot 2 & 6 & 1 - 6\cdot 3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -14 & 6 & -17 \end{vmatrix}.$$

Adăugînd, în sfîrșit, la prima coloană pe a treia, înmulțită cu $-14/17$, iar la a doua pe a treia, înmulțită cu $6/17$, obținem în final

$$\det A_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -17 \end{vmatrix} = -17.$$

Utilitatea unui astfel de procedeu este evidentă: deoarece în fiecare linie și în fiecare coloană rămîne cel mult un element diferit de zero, determinantul este egal cu produsul acestor elemente cu semnul corespunzător; toate celelalte produse devin zero. Dacă o linie (sau coloană) oarecare este formată în decursul unor astfel de operații numai din zero-uri, determinantul matricii va fi egal cu zero. Dacă matricea devine diagonală, determinantul acesteia va fi egal cu produsul tuturor elementelor de pe diagonala principală.

Fie elementul a_{11} diferit de zero în prima coloană a matricii **A**, iar toate celelalte elemente egale cu zero. Atunci orice produs din determinant care conține a_{1j} $(j \neq 1)$, va deveni egal cu zero; pentru o astfel de matrice,

$$\det A = \sum_P (-1)^p P\, a_{11}a_{22} \dots a_{nn} =$$

$$= a_{11} \sum_{P'} (-1)^{p'} P' a_{22}a_{33} \dots a_{nn} = a_{11} \det A_{11}, \qquad (2.6)$$

adică în cazul general, din toate permutările P ale indicilor coloanelor duc la produse diferite de zero numai acele permutări P' care nu conțin indicele primei coloane. În egalitatea (2.6), prin $\det A_{11}$ am notat suma

$$\sum_{P'} (-1)^{p'} P' a_{22}a_{33} \dots a_{nn},$$

care, evident, este determinantul submatricii $\mathbf{A}_{11}$, obținute din $\mathbf{A}$ prin eliminarea primei linii și a primei coloane.

Fie acum în prima coloană a matricii $\mathbf{A}$ numai elementul a_{i1} diferit de zero, iar toate celelalte egale cu zero:

$$\begin{Vmatrix} 0 & a_{12} a_{13} \dots & a_{1n} \\ 0 & a_{22} a_{23} \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot \quad \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot & \cdot \\ a_{i1} & a_{i2} a_{i3} \dots & a_{in} \\ \cdot & \cdot \quad \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot & \cdot \\ 0 & a_{n2} a_{n3} \dots & a_{nn} \end{Vmatrix}.$$

La calculul determinantului acestei matrici, la început vom schimba linia i cu linia $(i-1)$, apoi cu $(i-2)$ ș.a.m.d. pînă cînd linia i va trece în prima. În consecință, matricea $\mathbf{A}$ va trece într-o matrice $\mathbf{A}'$, de forma

$$\mathbf{A}' = \begin{Vmatrix} a_{i1} a_{i2} \dots a_{in} \\ 0 \quad a_{12} \dots a_{1n} \\ 0 \quad a_{22} \dots a_{2n} \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ 0 \quad a_{n2} \dots a_{nn} \end{Vmatrix} = \left\Vert \begin{array}{c|c} a_{i1} & a_{i2} \dots a_{in} \\ \hline 0 & \\ 0 & \\ \cdot & \mathbf{A}_{i1} \\ \cdot & \\ \cdot & \\ 0 & \end{array} \right\Vert,$$

unde $\mathbf{A}_{i1}$ este matricea obținută din $\mathbf{A}$ prin eliminarea liniei i și a primei coloane. La trecerea de la matricea $\mathbf{A}$ la matricea $\mathbf{A}'$ am efectuat a$(i-1)$-a transpoziție a liniilor. Prin urmare, determinanții acestora trebuie să se deosebească prin $(-1)^{i-1}$, deoarece la fiecare transpoziție a liniilor determinantul își schimbă semnul

$$\det \mathbf{A} = (-1)^{i-1} \det \mathbf{A}'.$$

Așa cum s-a arătat, relația (2.6) pentru matricea $\mathbf{A}'$ are forma

$$\det \mathbf{A}' = a_{i1} \cdot \det \mathbf{A}_{i1},$$

în consecință

$$\det \mathbf{A} = (-1)^{i-1}\, a_{i1} \det \mathbf{A}_{i1}.$$

În sfîrșit, dacă o astfel de structură o are coloana cu indicele j, adică singurul element diferit de zero în aceasta este elementul a_{ij}, atunci permutînd de la început în matrice această coloană cu coloana $(j-1)$, apoi cu $(j-2)$ ș.a.m.d., pînă cînd ea devine prima, iar apoi linia i cu $(i-1)$, apoi cu $(i-2)$ ș.a.m.d., pînă cînd și aceasta devine prima, ajungem la un rezultat analog

$$\det \mathbf{A} = (-1)^{i+j} a_{ij} \det \mathbf{A}_{ij}. \tag{2.7}$$

Deoarece pentru o matrice arbitrară **A** linia i se poate scrie ca o sumă de n linii de forma

$$(a_{i1}, a_{i2}, \ldots, a_{in}) = (a_{i1}, 0, \ldots, 0) + (0, a_{i2}, \ldots, 0) + \ldots + (0, 0, \ldots, a_{in}),$$

atunci, folosind proprietatea 3, determinantul lui **A** se poate scrie ca o sumă de determinanți, în linia i a fiecăruia existînd numai un element diferit de zero. Aplicînd mai departe formula (2.7) pentru fiecare din acești determinanți obținem în final cele ce urmează la punctul următor.

5. Determinantul oricărei matrici pătrate **A** de ordinul n poate fi reprezentat sub forma

$$\det \mathbf{A} = \sum_{j=1}^{n} (-1)^{i+j} a_{ij} \det \mathbf{A}_{ij} \tag{2.8}$$

$$\det \mathbf{A} = \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i+j} a_{ij} \det \mathbf{A}_{ij}. \tag{2.9}$$

Aceste relații leagă determinantul **A** de determinanții matricilor de ordin $(n-1)$, care se obțin din **A** prin eliminarea unei linii și a unei coloane. Acestea se numesc relații de descompunere pe linie (2.8) sau pe coloană (2.9).

Determinanții matricilor $\mathbf{A}_{ij}$ poartă denumirea de ***minori*** de ordin $(n-1)$ ai matricii **A**, iar mărimile $(-1)^{i+j} \det \mathbf{A}_{ij}$, ***complemenți algebrici*** ai elementelor corespunzătoare a_{ij}. Pentru minori se mai folosesc notațiile Δ_{ij} și $A\binom{i}{j}$, iar pentru complemenții algebrici, notația A_{ij}.

În general, se numește minor de ordinul k determinantul unei matrici alcătuite din elementele unei matrici **A** (inclusiv dreptunghiulare), situate la intersecția unor k-linii și k-coloane oarecare: $A\begin{pmatrix} i_1, & i_2, \ldots, & i_k \\ j_1, & j_2, \ldots, & j_k \end{pmatrix}$, unde indicii i_l se referă la linii, iar j_l se referă la coloane. Dacă $i_1 = j_1$, $i_2 = j_2, \ldots, i_k = j_k$, atunci un astfel de determinant al matricii **A** se numește minor principal.

Exemplu. **Fie matricea A de forma**

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a & b & c \\ d & 1 & 2 \\ e & 3 & 6 \end{Vmatrix}.$$

Dezvoltînd determinantul lui A după prima linie cu ajutorul formulei (2.8), obținem

$$\det\mathbf{A} = \begin{vmatrix} a & b & c \\ d & 1 & 2 \\ e & 3 & 6 \end{vmatrix} = (-1)^{1+1}\cdot a\cdot\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 6 \end{vmatrix} +$$

$$+ (-1)^{1+2}\cdot b\cdot\begin{vmatrix} d & 2 \\ e & 6 \end{vmatrix} + (-1)^{1+3}\cdot c\cdot\begin{vmatrix} d & 1 \\ e & 3 \end{vmatrix} =$$

$$= a\cdot\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 6 \end{vmatrix} - b\cdot\begin{vmatrix} d & 2 \\ e & 6 \end{vmatrix} + c\cdot\begin{vmatrix} d & 1 \\ e & 3 \end{vmatrix}.$$

Dezvoltînd după prima coloană cu ajutorul formulei (2.9), obținem

$$\det\mathbf{A} = \begin{vmatrix} a & b & c \\ d & 1 & 2 \\ e & 3 & 6 \end{vmatrix} = (-1)^{1+1}\, a\cdot\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 6 \end{vmatrix} + (-1)^{2+1}\, d\cdot\begin{vmatrix} b & c \\ 3 & 6 \end{vmatrix} +$$

$$+ (-1)^{3+1}\, e\cdot\begin{vmatrix} b & c \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = a\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 6 \end{vmatrix} - d\cdot\begin{vmatrix} b & c \\ 3 & 6 \end{vmatrix} + e\cdot\begin{vmatrix} b & c \\ 1 & 2 \end{vmatrix}.$$

Folosind din nou pentru fiecare din determinanții de ordinul doi obținuți dezvoltarea pe linie sau pe coloană, găsim în final

$$\det\mathbf{A} = -6bd + 2be + 3cd - ce.$$

Formulele (2.8) și (2.9) permit să se stabilească încă două relații importante. Dacă în matricea **A**, la linia i, se adaugă linia cu indicele k, determinantul matricii nou obținute **A'**, conform proprietății **4**, va fi egal cu determinantul lui **A**. Efectuînd descompunerea pentru $\det\mathbf{A}'$ după linia i,

$$\det\mathbf{A}' = \sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}(a_{ij} + a_{kj})\det\mathbf{A}_{ij} =$$

$$= \sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}\, a_{ij}\det\mathbf{A}_{ij} + \sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}\, a_{kj}\det\mathbf{A}_{ij} = \qquad (2.10)$$

$$= \det\mathbf{A} + \sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}\, a_{kj}\det\mathbf{A}_{ij}.$$

Deoarece $\det\mathbf{A}' = \det\mathbf{A}$, pentru $k \neq j$ avem, evident,

$$\sum_{j=1}^{n} (-1)^{i+j} a_{kj} \det\mathbf{A}_{ij} = \sum_{j=1}^{n} a_{kj} \mathbf{A}_{ij} = 0. \tag{2.11}$$

6. Astfel, suma produselor dintre elementele unei linii (coloane) cu complemenţii algebrici ai altei linii (coloane) este egală cu zero.

Relaţiile (2.8) — (2.11) obţinute au o structură foarte asemănătoare cu structura expresiei care determină elementul de matrice reprezentînd produsul a două matrici. Într-adevăr, să notăm temporar complementul algebric al lui $\mathbf{A}_{ij}$ cu b_{ji}. Relaţiile (2.8) şi (2.10) se vor transmite astfel:

$$\sum_{j=1}^{n} a_{ij} b_{ji} = \det\mathbf{A} \quad (i = 1,2,\ldots,n), \tag{2.12}$$

$$\sum_{j=1}^{n} a_{kj} b_{ji} = 0 \quad (k \neq i;\ i,\ k = 1,2,\ldots,n).$$

Deci, la înmulţirea unei matrici $\mathbf{A}$ avînd elementele a_{kj} cu o matrice $\mathbf{B}$ avînd elementele b_{ji} se obţine matricea $\mathbf{C}$, în care toate elementele c_{ki} sînt egale cu zero cînd $k \neq i$ şi sînt egale cu $\det\mathbf{A}$ cînd $k = i$. Cu alte cuvinte, matricea $\mathbf{C}$ este o matrice scalară, sau, ceea ce este acelaşi lucru, o matrice unitate înmulţită cu $\det\mathbf{A}$,

$$\mathbf{C} = \det\mathbf{A}\mathbf{E} = \mathbf{A}\mathbf{B}.$$

Dacă $\det\mathbf{A} \neq 0$, ambele părţi, dreaptă şi stîngă, ale celei de a doua egalităţi se pot înmulţi cu $\det(\mathbf{A})^{-1}$:

$$\mathbf{E} = (\det\mathbf{A})^{-1}\,\mathbf{A}\mathbf{B},$$

sau

$$\mathbf{A}[(\det\mathbf{A})^{-1}\,\mathbf{B}] = \mathbf{E}. \tag{2.13}$$

Aceste egalităţi arată că matricea $(\det\mathbf{A})^{-1}\mathbf{B}$ este matricea inversă $\mathbf{A}^{-1}$ a lui $\mathbf{A}$:

$$\mathbf{A}^{-1} = (\det\mathbf{A})^{-1}\mathbf{B}.$$

Amintindu-ne definiţia matricii $\mathbf{B}$, ajungem la concluzia că elementele lui $\mathbf{A}^{-1}$ sînt date de următoarele egalităţi:

$$(a^{-1})_{ij} = \frac{\mathbf{A}_{ji}}{\det\mathbf{A}} = (-1)^{i+j} \frac{\det\mathbf{A}_{ji}}{\det\mathbf{A}}. \tag{2.14}$$

Dacă $\det\mathbf{A} = 0$, atunci matricea $\mathbf{A}$ nu are inversă. În acest caz, $\mathbf{C}$ este matricea nulă de ordinul n.

3. Determinantul produsului unor matrici. Teoreme despre rang

La analiza proprietăţilor determinanţilor s-a arătat că determinantul unei matrici diagonale este egal cu produsul elementelor situate pe diagonala sa principală. Dacă o matrice pătrată oarecare **A** de ordinul n se înmulţeşte la stînga cu matricea diagonală **D**, atunci fiecare linie $\mathbf{A}_i^T$ a matricii **A** se înmulţeşte cu elementul corespunzător d_{ii} al matricii diagonale. Conform proprietăţii 2, determinantul matricii nou obţinute **DA** va fi egal cu determinantul lui **A**, înmulţit cu produsul elementelor d_{ii}, adică cu determinantul lui **D**:

$$\det(\mathbf{DA}) = \det\mathbf{D} \det\mathbf{A}. \tag{3.1}$$

Acelaşi rezultat se obţine şi la înmulţirea la dreapta a lui **A** cu **D**:

$$\det(\mathbf{AD}) = \det\mathbf{D} \det\mathbf{A}.$$

Pentru o matrice triunghiulară inferioară, determinantul este de asemenea egal cu produsul elementelor diagonalei principale, fapt de care nu este greu să ne convingem efectuînd succesiv descompunerea pe linii, începînd cu prima. Produsul a două matrici triunghiulare inferioare **A** şi **B** este tot o matrice triunghiulară inferioară **C**, iar $c_{ii} = a_{ii} b_{ii}$ (vezi § 1), astfel că determinantul lui **C** se dovedeşte a fi din nou egal cu produsul determinanţilor lui **A** şi **B**.

Se impune o întrebare naturală, şi anume dacă o astfel de situaţie se păstrează la trecerea la cazul general al produsului a două matrici pătrate arbitrare? Se poate dovedi că se păstrează: determinantul produsului a două matrici pătrate este egal cu produsul determinanţilor acestora.

Pentru a demonstra această afirmaţie să scriem o matrice **C** produs a două matrici **A** şi **B**:

$$\mathbf{C}=\mathbf{AB}=\begin{Vmatrix} \sum\limits_{j=1}^{n} a_{1j}b_{j1} & \sum\limits_{j=1}^{n} a_{1j}b_{j2} & \dots & \sum\limits_{j=1}^{n} a_{1j}b_{jn} \\ \sum\limits_{j=1}^{n} a_{2j}b_{j1} & \sum\limits_{j=1}^{n} a_{2j}b_{j2} & \dots & \sum\limits_{j=1}^{n} a_{2j}b_{jn} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \sum\limits_{j=1}^{n} a_{nj}b_{j1} & \sum\limits_{j=1}^{n} a_{nj}b_{j2} & \dots & \sum\limits_{j=1}^{n} a_{nj}b_{jn} \end{Vmatrix}. \tag{3.2}$$

Nu este greu de observat că prima coloană din **C** se poate reprezenta ca sumă de coloane din $\mathbf{A}_j$, înmulțite fiecare cu coeficientul corespunzător b_{j1}. A doua coloană din **C**, poate fi reprezentată ca sumă de coloane din $\mathbf{A}_j$, înmulțite fiecare cu b_{j2} ş.a.m.d. Prin urmare, folosindu-se proprietățile **2** și **3** ale determinanților, se poate scrie:

$$\det\mathbf{C} = \sum_{j_1 j_2 \dots j_n} b_{j_1 1} \dots b_{j_n n} \begin{vmatrix} a_{1j_1} & a_{1j_2} & \dots & a_{1j_n} \\ a_{2j_1} & a_{2j_2} & \dots & a_{2j_n} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ a_{nj_1} & a_{nj_2} & \dots & a_{nj_n} \end{vmatrix} \tag{3.3}$$

(la j au fost puși indici pentru a distinge din suma cărei coloane face parte elementul dat; acești indici ar fi putut fi puși în sumele corespunzătoare din (3.2), dar nu am procedat astfel pentru a nu supraîncărca expresiile pentru elementele matricii **C**). Fiecare determinant din partea dreaptă a ultimei expresii se poate scrie prescurtat sub forma

$$\mathbf{A}_{j_1, j_2, \dots, j_n} = \det(\mathbf{A}_{j_1}, \mathbf{A}_{j_2}, \dots, \mathbf{A}_{j_n}). \tag{3.4}$$

Dacă o pereche oarecare de indici în $\mathbf{A}_{j_1, j_2, \dots, j_n}$ coincide, în determinantul respectiv coincid două coloane și, deci, determinantul devine nul.

În acest fel, în suma (3.3) rămîn numai termenii pentru care $j_1 \neq \neq j_2 \neq \dots \neq j_n$. Permutăm coloanele în fiecare determinant al lui $\mathbf{A}_{j_1, j_2, \dots, j_n}$ astfel ca pe primul loc să fie coloana cu indicele 1, pe al doilea cea cu indicele 2 ş.a.m.d. În acest fel, în funcție de numărul transpozițiilor necesare pentru permutare, adică în funcție de paritatea acestei permutări, determinantul lui $\mathbf{A}_{j_1, \dots, j_n}$ sau rămîne fără modificări, sau se înmulțește cu -1, astfel încît din (3.3) obținem

$$\det\mathbf{C} = \sum_{j_1, \dots, j_n} (-1)^p \, b_{j_1 1} \dots b_{j_n n} \begin{vmatrix} a_{11} a_{12} \dots a_{1n} \\ a_{21} a_{22} \dots a_{2n} \\ \cdot \quad \cdot \quad\quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad\quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad\quad \cdot \\ a_{n1} a_{n2} \dots a_{nn} \end{vmatrix}, \tag{3.5}$$

unde p este paritatea permutării P, necesare pentru a transforma setul de indici $1, 2, \dots, n$ în setul $j_1, j_2, \dots, j_n$. Sumarea se face în (3.5) peste toate seturile $j_1, j_2, \dots, j_n$, posibile (peste toate permutările P posibile). Prin urmare (3.5) se poate transcrie sub forma (scoțînd simultan pe

$A_{12\,\dots\,n} = \det\mathbf{A}$ de sub semnul sumei, ca mărime care nu depinde de indicii de sumare)

$$\det\mathbf{C} = \det\mathbf{A} \sum (-1)^p \, P b_{11} b_{22} \dots b_{nn} = \det\mathbf{A} \det\mathbf{B},$$

$$\det(\mathbf{AB}) = \det\mathbf{A} \det\mathbf{B}, \tag{3.6}$$

adică determinantul matricii $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$ este egal cu produsul determinanților matricilor **A** și **B**. Astfel, afirmația formulată mai sus este demonstrată.

Exemplu.

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 3 & 2 & 2 \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{Vmatrix} 2 & 4 & 3 \\ -2 & 1 & -2 \\ 3 & -3 & 1 \end{Vmatrix},$$

$$\det\mathbf{A} = -7, \qquad \det\mathbf{B} = -17.$$

Înmulțim matricile **A** și **B** și găsim determinantul matricii $\mathbf{C}_1 = \mathbf{AB}$ printr-un calcul direct:

$$\mathbf{C}_1 = \begin{Vmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 3 & 2 & 2 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 2 & 4 & 3 \\ -2 & 1 & -2 \\ 3 & -3 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 2 & 1 & -1 \\ 3 & 10 & 7 \\ 8 & 8 & 7 \end{Vmatrix},$$

$$\det\mathbf{C}_1 = \begin{vmatrix} 2 & 1 & -1 \\ 3 & 10 & 7 \\ 8 & 8 & 7 \end{vmatrix} = 2 \begin{vmatrix} 10 & 7 \\ 8 & 7 \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 3 & 7 \\ 8 & 7 \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 3 & 10 \\ 8 & 8 \end{vmatrix} =$$

$$= 2 \cdot 14 + 35 + 56 = 119 = (-7) \cdot (-17) = \det\mathbf{A} \det\mathbf{B}.$$

Pentru matricea $\mathbf{C}_2 = \mathbf{BA}$ vom obține

$$\mathbf{C}_2 = \begin{Vmatrix} 2 & 4 & 3 \\ -2 & 1 & -2 \\ 3 & -3 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 3 & 2 & 2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 19 & 8 & 6 \\ -6 & -11 & -9 \\ 0 & 14 & 11 \end{Vmatrix}$$

și prin dezvoltarea determinantului după prima coloană

$$\det\mathbf{C}_2 = 19 \begin{vmatrix} -11 & -9 \\ 14 & 11 \end{vmatrix} + 6 \begin{vmatrix} 8 & 6 \\ 14 & 11 \end{vmatrix} = 19 \cdot 5 + 6 \cdot 4 = 119.$$

Așa cum rezultă din (3.6), determinantul produsului unor matrici nu depinde de ordinea de înmulțire a matricilor. Confirmarea obținută asupra determinantului matricilor permite formularea unor concluzii utile:

1. Determinantul matricii inverse $\mathbf{A}^{-1}$ este egal cu inversul mărimii determinantului matricii **A**. Într-adevăr, dacă matricea **A** este o matrice nesingulară, și deci are o inversă, atunci

$$\mathbf{AA}^{-1} = \mathbf{E},$$

astfel că

$$\det\mathbf{A}\ \det(\mathbf{A}^{-1}) = \det\mathbf{E}.$$

Dar $\det\mathbf{E}$ este egal, ca determinant al unei matrici diagonale, cu produsul elementelor diagonale ale lui $\mathbf{E}$, care sînt toate egale cu 1. Prin urmare,

$$\det\mathbf{A}\det(\mathbf{A}^{-1}) = 1, \tag{3.7}$$

și deci avem

$$\det(\mathbf{A}^{-1}) = \frac{1}{\det\mathbf{A}}.$$

2. Determinantul matricilor simetrice $\mathbf{A}^T\mathbf{A}$ și $\mathbf{A}\mathbf{A}^T$ este întotdeauna pozitiv. Într-adevăr, dacă $\mathbf{S} = \mathbf{A}^T\mathbf{A}$, atunci

$$\det\mathbf{S} = \det\mathbf{A}^T\ \det\mathbf{A},$$

și deoarece

$$\det\mathbf{A}^T = \det\mathbf{A},\ \det\mathbf{S} = (\det\mathbf{A})^2 \geqslant 0^*.$$

3. Determinantul puterii unei matrici este egal cu puterea determinantului acesteia

$$\det(\mathbf{A}^p) = (\det\mathbf{A})^p.$$

Să observăm acum mai amănunțit un minor oarecare de ordinul s $C\begin{pmatrix} i_1, i_2, \dots i_s \\ j_1, j_2, \dots j_s \end{pmatrix}$, al matricii $\mathbf{C} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$. Fiecare element de matrice al acestui minor este în același timp un element oarecare al matricii $\mathbf{C}$, astfel că

$$c_{i_k j_l} = \sum_{m=1}^{n} a_{i_k m} b_{m j_l}$$

și

$$C\begin{pmatrix} i_1, i_2, \dots, i_s \\ j_1, j_2, \dots, j_s \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \sum\limits_{m=1}^{n} a_{i_1 m} b_{m j_1} & \sum\limits_{m=1}^{n} a_{i_1 m} b_{m j_2} & \dots & \sum\limits_{m=1}^{n} a_{i_1 m} b_{m j_s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum\limits_{m=1}^{n} a_{i_s m} b_{m j_1} & \sum\limits_{m=1}^{n} a_{i_s m} b_{m j_2} & \dots & \sum\limits_{m=1}^{n} a_{i_s m} b_{m j_s} \end{vmatrix}. \tag{3.8}$$

---

* Afirmația se referă la cazul matricilor definite peste corpul numerelor reale. (*N.T.*)

Raţionamentele care au urmat după formula (3.2), la examinarea determinantului $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$, precum şi proprietăţile 2 şi 3 ale determinanţilor permit să se transcrie determinantul (3.8) astfel:

$$C\begin{pmatrix} i_1, i_2, \ldots, i_s \\ j_1, j_2, \ldots, j_s \end{pmatrix} = \sum_{m_1,\ldots,m_s} b_{m_1 j_1} \ldots b_{m_s j_s} \cdot \begin{vmatrix} a_{i_1 m_1} & a_{i_1 m_2} & \ldots & a_{i_1 m_s} \\ a_{i_2 m_1} & a_{i_2 m_2} & \ldots & a_{i_2 m_s} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ a_{i_s m_1} & a_{i_s m_2} & \ldots & a_{i_s m_s} \end{vmatrix}. \tag{3.9}$$

În partea dreaptă, avem suma produselor dintre elementele matricii $\mathbf{B}$ şi minorii matricii $\mathbf{A}$,

$$A\begin{pmatrix} i_1, i_2, \ldots, i_s \\ m_1, m_2, \ldots, m_s \end{pmatrix},$$

cu particularitatea că printre indicii m_r pot fi unii identici şi ordinea dispunerii indicilor $m_1, m_2, \ldots, m_s$ nu este obligatoriu crescătoare. Dacă acum se ia în considerare că printre indicii $m_1, m_2, \ldots, m_s$ există indici identici, determinantul $A\begin{pmatrix} i_1, i_2, \ldots, i_s \\ m_1, m_2, \ldots, m_s \end{pmatrix}$ va avea coloane identice, astfel că devine nul; dacă în fiecare minor se ordonează indicii din fiecare set $m_1, m_2, \ldots, m_s$ cu ajutorul transpunerii coloanelor, astfel ca $m_1 < m_2 < \ldots < m_s$, şi se ţine seama de schimbarea semnului minorului la fiecare transpoziţie, obţinem

$$C\begin{pmatrix} i_1, i_2, \ldots, i_s \\ j_1, j_2, \ldots, j_s \end{pmatrix} = \sum_{m_1,\ldots,m_s} \left[\left(\sum_p (-1)^p \; P b_{m_1 j_1} b_{m_2 j_2} \ldots b_{m_s j_s} \right) \times \times A\begin{pmatrix} i_1, & \ldots, & i_s \\ m_1, & \ldots, & m_s \end{pmatrix} \right].$$

Aici simbolul $m_1,\ldots,m_s$ desemnează un set ordonat de indici $m_1, \ldots, m_s$ şi sumarea se face peste toate seturile care se pot obţine în acest fel din setul $1, 2, \ldots, n$. În cea de a doua sumă, $\sum\limits_p$, sînt incluse toate permutările indicilor $m_1, m_2, \ldots, m_s$ pentru fiecare set. Ţinînd seama de definiţia determinantului, obţinem în final următoarea formulă care exprimă minorul de ordin s al matricii $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$ prin minorii de acelaşi ordin al matricilor-factor

$$C\begin{pmatrix} i_1, i_2, \ldots, i_s \\ j_1, j_2, \ldots, j_s \end{pmatrix} = \sum_{\{m_1,\ldots,m_s\}} A\begin{pmatrix} i_1, & i_2, & \ldots, & i_s \\ m_1, & m_2, & \ldots, & m_s \end{pmatrix} B\begin{pmatrix} m_1, \ldots, m_s \\ j_1, \ldots, j_s \end{pmatrix},$$
$$1 \leqslant m_1 < m_2 < \ldots < m_s \leqslant n. \tag{3.10}$$

Cu alte cuvinte, minorul de ordinul s al matricii $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$ este egal cu suma produselor tuturor minorilor posibili de acelaşi ordin ai matricilor **A** şi **B**, minorii lui **A** obţinîndu-se din acele linii ale matricii **A** ale căror indici coincid cu indicii liniilor minorului **C**, iar minorii lui **B** — din acele coloane ale matricii **B** ale căror indici coincid cu coloanele minorului lui **C**. Dacă $i_1 = j_1,\ i_2 = j_2, \ldots, i_s = j_s$, adică dacă minorul $C\begin{pmatrix} i_1, i_2, \ldots, i_s \\ j_1, j_2, \ldots, j_s \end{pmatrix}$ este principal, atunci formula (3.10) se numeşte formula Binet-Cauchy. Folosind această formulă pentru minorii de ordinul întîi, $C\begin{pmatrix} i \\ j \end{pmatrix} = c_{ij}$, obţinem formula pentru elementele matricii **C**, care este produsul **AB**: $c_{ij} = \sum a_{im} b_{mj}$.

Exemplu. Fie, ca şi mai înainte,

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \\ 3 & 2 & 2 \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{Vmatrix} 2 & 4 & 3 \\ -2 & 1 & -2 \\ 3 & -3 & 1 \end{Vmatrix}$$

şi $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$. Vom obţine expresia pentru minorul $C\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$ al matricii **C**. Folosindu-ne de formula (3.10), găsim

$$C\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} = \sum_{\substack{\{m_1, m_2\} \\ 1 \leqslant m_1 < m_2 \leqslant 3}} A\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ m_1 & m_2 \end{pmatrix} B\begin{pmatrix} m_1 & m_2 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} =$$

$$= A\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} B\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} + A\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} B\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} + A\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} B\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 4 & 3 \\ 1 & -2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 4 & 3 \\ -3 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 3 & 2 \\ 2 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & -2 \\ -3 & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= (-7) \cdot (-11) + (-4) \cdot (13) + (2) \cdot (-5) = 77 - 52 - 10 = 15.$$

Calculul direct al lui $C\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$ din expresia anterioară pentru matricea **C** dă, evident, aceeaşi valoare,

$$C\begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ 8 & 7 \end{vmatrix} = 15.$$

Din exemplul dat reiese clar că utilizarea directă a formulei (3.10) este greoaie pentru calculul minorilor. Totuşi, cu ajutorul acesteia se pot obţine rezultate importante despre care vom vorbi mai departe. Remarcăm o particularitate a formulei (3.10). Ordinul minorului este arbitrar ($1 \leqslant s \leqslant n$) iar sumarea se face după toate produsele posibile

ale minorilor matricii **A** obţinuţi din s linii şi ale minorilor matricii **B**, obţinuţi din s coloane. Deci în fond minorul $C\begin{pmatrix} i_1, \ldots, i_s \\ j_1, \ldots, j_s \end{pmatrix}$ este determinantul matricii produs a două matrici *dreptunghiulare* **A'** şi **B'** de forma

$$\mathbf{A}' = \begin{Vmatrix} a_{i_11} & a_{i_12} & \ldots & a_{i_1n} \\ a_{i_21} & a_{i_22} & \ldots & a_{i_2n} \\ a_{i_s1} & a_{i_s2} & \ldots & a_{i_sn} \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{B}' = \begin{Vmatrix} b_{1j_1} & b_{1j_2} & \ldots & b_{1j_s} \\ b_{2j_1} & b_{2j_2} & \ldots & b_{2j_s} \\ b_{nj_1} & b_{nj_2} & \ldots & b_{nj_s} \end{Vmatrix}$$

de dimensiuni $s \times n$ şi, respectiv, $n \times s$. Astfel, formula (3.10) foloseşte în egală măsură pentru calculul minorilor de orice ordin posibil ai produsului a două matrici *dreptunghiulare* **A** şi **B** de dimensiuni $k \times n$ şi, respectiv, $n \times m$. Şi anume, dacă în matricea **C** obţinută se aleg s linii şi s coloane şi se alcătuieşte minorul din elementele situate la intersecţia lor, atunci acesta va fi exprimat prin minorii matricilor **A** şi **B** cu ajutorul formulei (3.10).

Definiţie. Se numeşte rang al matricii (dreptunghiulare sau pătrate) **A** cel mai mare ordin al minorilor diferiţi de zero ai matricii. Vom nota rangul matricii **A** prin $\rho(\mathbf{A})$.

Pentru rangul matricilor se pot formula următoarele *teoreme:*

1. Rangul unei matrici pătrate nesingulare este egal cu ordinul acesteia. Afirmaţia rezultă direct din faptul că determinantul matricii principale (minorul principal de ordin n) este diferit de zero. Evident că rangul matricii inverse $\mathbf{A}^{-1}$ este egal cu rangul matricii **A**.

2. Rangul matricii transpuse $\mathbf{A}^T$ este egal cu rangul matricii iniţiale **A**.

3. Rangul unei matrici dreptunghiulare **A** nu întrece numărul minim de linii şi coloane ale acesteia. Afirmaţiile 2 şi 3 sînt evidente.

4. Rangul produsului a două matrici nu întrece rangul cel mai mic al factorilor acestuia

$$\rho(\mathbf{C}) \leqslant \min\{\rho(\mathbf{A}), \ \rho(\mathbf{B})\}. \tag{3.11}$$

Pentru a demonstra aceasta vom folosi relaţia (3.10). Fie s rangul matricii **C**, prin urmare se pot găsi minori de forma $C\begin{pmatrix} i_1, \ldots, i_s \\ j_1, \ldots, j_s \end{pmatrix}$, care să fie diferiţi de zero, toţi minorii de ordin mai înalt fiind nuli. Conform (3.10), aceşti minori se vor exprima prin minorii de acelaşi ordin s ai matricilor **A** şi **B**. Dacă $s > \rho(\mathbf{A})$, în această relaţie toţi minorii matricii **A** vor fi nuli. Analog, dacă $s > \rho(\mathbf{B})$, toţi minorii matricii **B** vor fi nuli. Fie, de exemplu, $s = \rho(\mathbf{A}) \leqslant \rho(\mathbf{B})$. În acest caz, în relaţia (3.10) vor exista minori ai matricii **A** diferiţi de zero, iar minorii corespunzători ai matricii **B** în produse pot să fie egali cu zero. Deci, în acest caz $\rho(\mathbf{C}) \leqslant \rho(\mathbf{A})$. În mod analog, dacă $\rho(\mathbf{B}) \leqslant \rho(\mathbf{A})$, atunci $\rho(\mathbf{C}) \leqslant \rho(\mathbf{B})$, ceea ce demonstrează teorema.

5. Rangul matricilor A^TA și AA^T este egal cu rangul matricii A. Mai înainte de toate observăm că, în acord cu teoremele 2 și 4, $\rho(A^TA) \leqslant \rho(A)$ și $\rho(AA^T) \leqslant \rho(A)$. Pentru a stabili că semnul $=$ este cel valabil, folosim din nou formula (3.10). Scriem un minor principal oarecare de ordin $s = \rho(A)$ al matricii A^TA (presupunem că dimensiunile matricii A sînt $n \times k$):

$$A^TA\begin{pmatrix} i_1, i_2, \ldots, i_s \\ i_1, i_2, \ldots, i_s \end{pmatrix} = \sum_{\substack{\{m_1,\ldots,m_s\} \\ m_1<m_2<\ldots<m_s\leqslant n}} A^T\begin{pmatrix} i_1, \ldots, i_s \\ m_1, \ldots, m_s \end{pmatrix} A\begin{pmatrix} m_1, \ldots, m_s \\ i_1, \ldots, i_s \end{pmatrix}.$$

Deoarece

$$A^T\begin{pmatrix} i_1, \ldots, i_s \\ m_1, \ldots, m_s \end{pmatrix} = A\begin{pmatrix} m_1, \ldots, m_s \\ i_1, \ldots, i_s \end{pmatrix},$$

avem

$$A^TA\begin{pmatrix} i_1, i_2, \ldots, i_s \\ i_1, i_2, \ldots, i_s \end{pmatrix} = \sum_{\{m_1,\ldots,m_s\}} A\left[\begin{pmatrix} m_1, \ldots, m_s \\ i_1, \ldots, i_s \end{pmatrix}\right]^2.$$

Din această formulă rezultă că $A^TA\begin{pmatrix} i_1, \ldots, i_s \\ i_1, \ldots, i_s \end{pmatrix}$ este suma pătratelor minorilor de ordin s ai matricii A. Printre toți acești minori există cel puțin unul nenul. În consecință, printre minorii de ordin s ai matricii A^TA se află cel puțin unul nenul, adică rangul matricii A^TA nu este mai mic decît rangul matricii A, astfel că

$$\rho(A^TA) = \rho(A). \tag{3.12 a}$$

La fel se arată că

$$\rho(AA^T) = \rho(A). \tag{3.12 b}$$

6. În cazul înmulțirii unei matrici dreptunghiulare A (de dimensiuni $m \times n$) cu o matrice pătrată nesingulară $B(m \times m)$, rangul acesteia nu se modifică. Deoarece $C = BA$ este o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $m \times n$, atunci

$$\rho(C) \leqslant \min\{\rho(B), \rho(A)\};$$

în plus, $\rho(B) = m$, $\rho(A) \leqslant m$ dacă $m \leqslant n$ și $\rho(A) \leqslant n$ dacă $n \leqslant m$ și prin urmare $\rho(A) \leqslant m = \rho(B)$. Deci,

$$\rho(C) \leqslant \rho(A).$$

Pe de altă parte, deoarece **B** nu este o matrice singulară, atunci $\mathbf{A} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{C}$ și, raționînd ca mai sus pentru rangul produsului $\mathbf{B}^{-1}\mathbf{C}$, obținem

$$\rho(\mathbf{A}) \leqslant \rho(\mathbf{C}).$$

Comparînd cele două inegalități obținute, ajungem la confirmarea teoremei: $\rho(\mathbf{A}) = \rho(\mathbf{C})$.

7. Rangul puterii unei matrici **A** nu întrece rangul matricii **A**:

$$\rho(\mathbf{A}^p) \leqslant \rho(\mathbf{A}).$$

Rangul unei matrici simetrice **S** la putere este egal cu rangul matricii:

$$\rho(\mathbf{S}^p) = \rho(\mathbf{S}).$$

Aceste afirmații sînt consecințe ale teoremelor **4** și **5**.

Mai departe vom vedea că rangul unei matrici este o caracteristică foarte importantă a acesteia. Din punct de vedere practic este de dorit să existe metode destul de simple de determinare a rangului, deoarece alegerea tuturor minorilor posibili ai matricii cere un volum de muncă destul de mare. În paragraful următor vom arăta că se pot găsi metode destul de simple, strîns legate de metodele de aflare a determinanților matricilor.

4. Calculul determinanților și al rangului matricilor

Determinantul oricărei matrici pătrate se poate evalua folosind direct definiția sa, adică alcătuind toate produsele posibile din n elemente ale matricii și apoi sumîndu-le. O astfel de metodă nu este prea potrivită pentru folosire practică, sau necesită un volum de muncă prea mare. Folosind proprietatea determinanților, o matrice poate fi însă adusă la o formă în care fiecare linie și fiecare coloană să conțină cîte cel mult un element diferit de zero. Această cale, mai ușoară, se dovedește totuși a nu fi cea optimă. Pentru determinanți de formă specială, cum ar fi de exemplu, determinanții funcționali, ai căror elemente de matrice sînt anumite funcții, se pot aplica metode particulare. În problemele de chimie fizică se întîlnesc de obicei numai determinanți numerici, ai căror elemente de matrice sînt formate din numere (reale). Din această cauză ne vom limita la expunerea celei mai potrivite metode de calcul pentru determinanți numerici. Această metodă se bazează pe aducerea matricii la forma triunghiulară inferioară sau superioară.

Determinantul unei matrici triunghiulare este egal cu produsul elementelor de pe diagonala principală a acesteia. Într-adevăr, să luăm o matrice triunghiulară inferioară oarecare,

$$A = \begin{Vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \ldots & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \ldots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \ldots & a_{nn} \end{Vmatrix}.$$

Făcînd descompunerea determinantului acestei matrici după prima linie găsim că $\det A$ este egal cu produsul dintre a_{11} și determinantul de ordinul $(n-1)$ obținut din cel inițial prin eliminarea primei linii și a primei coloane. Dacă în acest determinant de ordinul $(n-1)$ descompunem după prima linie, ajungem la egalitatea

$$\det A = a_{11}\, a_{22} \begin{vmatrix} a_{33} & 0 & \ldots & 0 \\ a_{43} & a_{44} & \ldots & 0 \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ a_{n3} & a_{n4} & \ldots & a_{nn} \end{vmatrix}.$$

Acest proces poate fi repetat. La fiecare pas obținem un determinant avînd un ordin mai mic cu o unitate, a cărui particularitate de bază este faptul că acesta este tot un determinant al matricii triunghiulare inferioare. După efectuarea a $(n-1)$ pași ajungem la egalitatea

$$\det A = a_{11}a_{22} \ldots a_{nn}. \tag{4.1}$$

Pentru o matrice triunghiulară superioară obținem același rezultat. De aceea nu este necesar în general să se aducă matricea unui determinant la o formă diagonală, ci numai la o formă triunghiulară inferioară sau superioară. Dacă pe o treaptă oarecare a reducerii una sau cîteva coloane (linii) ale matricii se anulează, procedeul se încheie, deoarece determinantul este nul în acest caz.

Operațiile care se efectuează la reducerea matricii unui determinant, adunarea liniilor sau coloanelor cu anumiți coeficienți, se pot efectua

cu ajutorul unor matrici numite matrici elementare *. Fie, de exemplu, matricea **A** de ordin n

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{Vmatrix},$$

al cărei determinant trebuie calculat și fie în această matrice $a_{11} \neq 0$. Să înmulțim la dreapta matricea **A** cu matricea $\mathbf{T}_{1,2}$

$$\mathbf{T}_{1,2} = \begin{Vmatrix} 1 & t_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \qquad (4.2)$$

Obținem

$$\mathbf{AT}_{1,2} = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} + t_{12}a_{11} & a_{13} \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} + t_{12}a_{21} & a_{23} \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} + t_{12}a_{n1} & a_{n3} \dots & a_{nn} \end{Vmatrix},$$

adică la elementele celei de a doua coloane ale matricii **A** s-au adăugat elementele corespunzătoare ale primei coloane, înmulțite cu t_{12}. Dacă se alege $t_{12} = - a_{12}/a_{11}$, atunci primul element al celei de a doua coloane a matricii **A** se anulează, iar $\det(\mathbf{AT}_{1,2})$ este egal cu $\det\mathbf{A}$, deoarece $\mathbf{AT}_{1,2}$ provine din **A** prin adunare la coloana a doua a coloanei întîi înmulțită cu scalarul t_{12}. Prin urmare $\det\mathbf{A}$ nu se modifică. Acest fapt se poate stabili și pe altă cale: $\det(\mathbf{AT}_{1,2}) = \det\mathbf{A}$, $\det\mathbf{T}_{1,2} = \det\mathbf{A}$, deoarece $\det\mathbf{T}_{1,2} = 1$, ceea ce se verifică fără greutate printr-un calcul direct. Înmulțind pe **A** cu o altă matrice $\mathbf{T}_{1,j}$, în care pe diagonala principală sînt elemente unitate, iar toate celelalte elemente sînt nule, în afară de t_{1j}, obținem că prima coloană se adaugă cu coeficientul t_{1j} la coloana j. Alegînd $t_{1j} = - a_{1j}/a_{11}$ putem ajunge ca în matricea obținută primul element din coloana j să fie nul. În sfîrșit, dacă matricea **A** se înmulțește la dreapta cu o matrice $\mathbf{T}_1$ care are pe diagonala principală

* Înmulțirea unei matrici **A** cu o matrice elementară se numește transformare elementară a lui **A**. (*N.T.*)

toate elementele egale cu 1, elementele din prima linie fiind t_{1j} $(j \neq 1)$, iar celelalte elemente nule, atunci prima coloană a matricii $\mathbf{A}$ rămîne nemodificată, a doua trece în $\mathbf{A}_2 + t_{12}\mathbf{A}_1$, a treia în $\mathbf{A}_3 + t_{13}\mathbf{A}_1$ ş.a.m.d. pînă la ultima $\mathbf{A}_n$, care trece în $\mathbf{A}_n + t_{1n}\mathbf{A}_1$. Totodată se păstrează proprietatea $\det(\mathbf{AT}_1) = \det\mathbf{A}$, deoarece $\det\mathbf{T}_1 = 1$, fiind determinant al unei matrici triunghiulare superioare cu elemente diagonale egale cu 1.

Dacă se alege $t_{1j} = -a_{1j}/a_{11}$, atunci toate elementele din prima linie a lui $\mathbf{A}$, cu excepţia lui a_{11}, devin nule, astfel că $\mathbf{A}$ trece în

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{AT}_1 = \begin{Vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ a_{21} & a'_{22} & a'_{23} & \dots & a'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a'_{n2} & a'_{n3} & \dots & a'_{nn} \end{Vmatrix}, \tag{4.3}$$

unde $a'_{ij} = a_{ij} - a_{1j}/a_{11}$ şi $\det\mathbf{A} = \det(\mathbf{AT}_1)$.

Înmulţind la dreapta matricea $\mathbf{A}_1$ cu o matrice $\mathbf{T}_2$, care are toate elementele de pe diagonala principală egale cu 1, elementele de pe cea de a doua linie de la dreapta diagonalei principale egale cu t_{2j} $(j>2)$ şi toate celelalte elemente nule,

$$\mathbf{T}_2 = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & t_{23} & \dots & t_{2n} \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{Vmatrix} \tag{4.4}$$

obţinem matricea

$$\begin{Vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ a_{21} & a'_{22} & a_{23} + t_{23}a'_{22} & \dots & a'_{2n} + t_{2n}a'_{22} \\ a_{31} & a'_{32} & a'_{33} + t_{23}a'_{32} & \dots & a'_{3n} + t_{2n}a'_{32} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a'_{n2} & a'_{n3} + t_{23}a'_{n2} & \dots & a'_{nn} + t_{2n}a'_{n2} \end{Vmatrix}. \tag{4.5}$$

Dacă $a'_{22} \neq 0$, atunci alegînd $t_{2j} = -a_{2j}/a'_{22}$ se pot anula toate elementele de pe cea de a doua linie din dreapta diagonalei principale:

$$\mathbf{A}_2 = \mathbf{A}_1\mathbf{T}_2 = \mathbf{A}\mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 = \left\| \begin{matrix} a_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ a_{21} & a'_{22} & 0 & \dots & 0 \\ a_{31} & a'_{32} & a''_{33} & \dots & a''_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a'_{n2} & a''_{n3} & \dots & a''_{nn} \end{matrix} \right\|,$$

unde $a''_{ij} = a'_{ij} - a_{2j}/a'_{22}$ $(i, j \geqslant 3)$. Evident, $\det\mathbf{A}_2 = \det\mathbf{A}$.

Continuînd acest proces, ajungem la o matrice triunghiulară inferioară, al cărei determinant este egal cu produsul elementelor sale diagonale și, în același timp, egal cu determinantul lui **A**.

Dacă în (4.3) $a'_{22} = 0$ și, de exemplu, $a'_{2j} \neq 0$, atunci înainte de a înmulți la dreapta $\mathbf{A}_1$ cu $\mathbf{T}_2$ se poate permuta în $\mathbf{A}_1$ coloana a doua cu j, înmulțind la dreapta $\mathbf{A}_1$ cu matricea

$$\mathbf{S}_{2,j} = \begin{matrix} \\ \\ 2 \rightarrow \\ \\ j \rightarrow \\ \\ \end{matrix} \left\| \begin{matrix} & \downarrow 2 & & \downarrow j & & \\ 1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 1 \end{matrix} \right\| \tag{4.6}$$

(toate elementele nediagonale care nu sînt indicate explicit sînt nule*. În matricea obținută, pe locul a'_{22} va fi un element nenul și procedeul de înmulțire cu $\mathbf{T}_2$ ș.a.m.d. poate fi repetat fără modificări.

În cazul general, prin permutarea coloanei i cu coloana j, matricea $\mathbf{S}_{ij}$ $(i \neq j)$ care realizează această operație are o astfel de structură, încît toate elementele de pe diagonala principală, în afară de s_{ii} și s_{jj}, sînt $s_{kk} = 1$ $(k \neq i, j)$; $s_{ij} = s_{ji} = 1$, iar celelalte elemente sînt nule. Determinantul $\det\mathbf{S}_{ij} = -1$, ceea ce se verifică din nou fără greutate printr-un calcul direct.

În general, pentru aducerea unei matrici **A** la o formă triunghiulară inferioară, aceasta trebuie înmulțită la dreapta cu matricea

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}_{1j_1}\mathbf{T}_1\mathbf{S}_{2j_2}\mathbf{T}_2 \dots \mathbf{T}_{n-1}, \tag{4.7}$$

unde $\mathbf{S}_{ij_i}$ notează în cazul $j_i = i$ matricea unitate. Determinantul lui **C** este egal cu produsul determinanților matricilor-factor, astfel că

$$\det\mathbf{C} = (-1)^q, \tag{4.8}$$

unde q este numărul de matrici $\mathbf{S}_{ij_i}$ pentru care $j_i \neq i$.

---

* Toate elementele diagonale care nu sînt indicate explicit sînt egale cu 1. (*N.T.*)

Matricile $\mathbf{T}_{ij}$ şi $\mathbf{S}_{ij}$ se numesc matrici elementare pentru transformarea coloanelor. Matricea care se transformă se înmulţeşte cu aceste matrici la dreapta.

În mod analog se introduc transformările elementare ale liniilor şi matricile corespunzătoare acestora, care se obţin din $\mathbf{T}_{ij}$ şi $\mathbf{S}_{ij}$ prin transpoziţie: $\mathbf{T}_{ij}^T$ şi $\mathbf{S}_{ij}^T = \mathbf{S}_{ji}$. Matricea care se transformă se înmulţeşte cu aceste matrici la stînga şi poate fi redusă cu ajutorul acestora la o formă triunghiulară superioară.

Procedeul expus este comod pentru programare şi se poate efectua pe maşini electronice de calcul. La calculul „manual" al determinantului nu este necesar, de regulă, să se scrie matricile transformărilor.

Exemplu. Să se calculeze determinantul matricii

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} 1 & 4 & 2 & -1 \\ 1 & 4 & -3 & 2 \\ -2 & 2 & 1 & 3 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{Vmatrix}.$$

Înmulţim prima coloană cu -4, cu -2 şi cu $+1$ şi o adăugăm la a doua, la a treia şi respectiv, la a patra coloană:

$$\mathbf{A}_\mathrm{I} = \mathbf{A}\mathbf{T}_1 = \mathbf{A}\begin{Vmatrix} 1 & -4 & -2 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -5 & 3 \\ -2 & 10 & 5 & 1 \\ 2 & -5 & 0 & 3 \end{Vmatrix}.$$

Deoarece în $\mathbf{A}_\mathrm{I}$ a'_{22} este nul, se pot permuta, de exemplu, coloanele a doua cu a treia (cu ajutorul matricii S_{23}):

$$\mathbf{A}'_\mathrm{I} = \mathbf{A}_\mathrm{I}\mathbf{S}_{23} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -5 & 3 \\ -2 & 10 & 5 & 1 \\ 2 & -5 & 0 & 3 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -5 & 0 & 3 \\ -2 & 5 & 10 & 1 \\ 2 & 0 & -5 & 3 \end{Vmatrix}.$$

Înmulţim acum a doua coloană din $\mathbf{A}'_\mathrm{I}$ cu $3/5$ şi o adăugăm la a patra coloană

$$\mathbf{A}_\mathrm{II} = \mathbf{A}_\mathrm{I}\mathbf{T}_2 = \mathbf{A}_\mathrm{I}\begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 3/5 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -5 & 0 & 0 \\ -2 & 5 & 10 & 4 \\ 2 & 0 & -5 & 3 \end{Vmatrix}.$$

În sfîrșit, înmulțind a treia coloană cu $-4/10$ și adăugind-o la a patra, obținem

$$A_{III} = A_{II}T_3 = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -5 & 0 & 0 \\ -2 & 5 & 10 & 4 \\ 2 & 0 & -5 & 3 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -4/10 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -5 & 0 & 0 \\ -2 & 5 & 10 & 0 \\ 2 & 0 & -5 & 5 \end{Vmatrix},$$

astfel că $\det A_{III} = 1 \cdot (-5) \cdot 10 \cdot 5 = -250$. Deoarece la trecerea de la A la A_{III} am permutat o dată două coloane (aplicînd matricea S_{23}), avem, in final,

$$\det A = -\det A_{III} = 250.$$

Matricile T_1, S_{23}, T_2 și T_3 nu puteau fi deduse prin calcul „manual". În afară de aceasta, pe măsura anulării elementelor din dreapta diagonalei principale nu este necesar să se scrie întreg determinantul pentru fiecare etapă: după ce elementele din prima linie, a_{1j} $(j > 1)$, se anulează, se poate face imediat dezvoltarea după această linie, apoi se procedează în mod analog cu determinantul de ordinul $(n-1)$ ș.a.m.d.

Schema va avea următorul aspect (A_i sint coloanele matricii A):

$$\begin{vmatrix} 1 & 4 & 2 & -1 \\ 1 & 4 & -3 & 2 \\ -2 & 2 & 1 & 3 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{înmulțirea lui } A_1 \text{ cu } -4,\ -2,\ +1 \text{ și adăugarea la } A_2,\ A_3 \text{ și respectiv, } A_4]{} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -5 & 3 \\ -2 & 10 & 5 & 1 \\ 2 & -5 & 0 & 3 \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{dezvoltarea după prima linie}]{}$$

$$\Longrightarrow \begin{vmatrix} 0 & -5 & 3 \\ 10 & 5 & 1 \\ -5 & 0 & 3 \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{înmulțirea lui } A_2 \text{ cu } 3/5 \text{ și adăugarea la } A_3]{} \begin{vmatrix} 0 & -5 & 0 \\ 10 & 5 & 4 \\ -5 & 0 & 3 \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{dezvoltarea după prima linie}]{}$$

$$\Longrightarrow 5 \cdot \begin{vmatrix} 10 & 4 \\ -5 & 3 \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{înmulțirea lui } A_1 \text{ cu } -4/10 \text{ și adăugarea la } A_2]{} 5 \cdot \begin{vmatrix} 10 & 0 \\ -5 & 5 \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{rezultat final}]{} 250.$$

Astfel, procedeul se rezumă în fiecare treaptă la „anularea" elementelor din prima linie, în afară de unul, și la dezvoltarea determinantului obținut după prima linie, după care începe treapta următoare, cu un determinant al cărui ordin este mai mic cu o unitate.

Observăm că pentru determinanți de ordin doi formula de calcul este foarte simplă:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}. \tag{4.9}$$

Procedeul descris de reducere a unei matrici la formă triunghiulară cu ajutorul transformărilor elementare se dovedește util și pentru găsirea rangului matricilor, atît ale celor pătrate cît și ale celor dreptunghiulare.

Dacă în urma unor transformări elementare o matrice **A** de dimensiuni $m \times n$ ajunge la forma

$$\begin{Vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & & \\ a_{s1} & a_{s2} & a_{s3} & \cdots & a_{ss} & 0 & \cdots & 0 \\ a_{s+1,1} & a_{s+1,2} & a_{s+1,3} & \cdots & a_{s+1,s} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & & \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \cdots & a_{ms} & 0 & \cdots & 0 \end{Vmatrix} \tag{4.10}$$

unde $a_{ii} \neq 0$ cînd $i = 1, 2, \ldots, s$ rangul său este, evident, egal cu s, întrucît orice minor al său de ordin $(s+1)$ este nul.

Exemplul 1. Se dă matricea

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} 1 & 3 & 5 \\ 2 & 6 & 10 \\ 4 & 8 & 16 \\ 3 & 2 & 8 \end{Vmatrix}$$

de dimensiuni 4×3. Dacă rangul $\rho(\mathbf{A}) \leqslant 3$ este comod să se efectueze transformări elementare ale coloanelor. Adăugăm la a doua coloană pe prima, înmulțită cu -3, și la a treia de asemenea pe prima, înmulțită cu -5; cu alte cuvinte, înmulțim matricea **A** cu matricea pătrată nesingulară $\mathbf{T}_1$ (de ordinul 3) a transformărilor elementare ale coloanelor. Ca urmare, rangul lui **A** nu se va modifica:

$$\mathbf{A}_{(1)} = \mathbf{A}\mathbf{T}_1 = \begin{Vmatrix} 1 & 3 & 5 \\ 2 & 6 & 10 \\ 4 & 8 & 16 \\ 3 & 2 & 8 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & -3 & -5 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 4 & -4 & -4 \\ 3 & -7 & -7 \end{Vmatrix}.$$

După aceasta adăugăm a doua coloană, înmulțită cu -1, la a treia, adică înmulțim din nou la dreapta pe $\mathbf{A}_{(1)}$ cu $\mathbf{T}_2$:

$$\mathbf{A}_{(2)} = \mathbf{A}_{(1)}\mathbf{T}_2 = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 4 & -4 & -4 \\ 3 & -7 & -7 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 4 & -4 & 0 \\ 3 & -7 & 0 \end{Vmatrix}. \tag{4.11}$$

De aici se observă că $\rho(A_2) = 2$, astfel că $\rho(A) = 2$. Matricea $A_{(2)}$ poate fi adusă ulterior, după dorință, la forma (4.10), permutînd linia a doua cu a treia, ceea ce se face înmulțind la stînga la $A_{(2)}$ cu S_{23}:

$$S_{23}A_2 = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 4 & -4 & 0 \\ 3 & -7 & 0 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 4 & -4 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 3 & -7 & 0 \end{Vmatrix}.$$

Totuși un astfel de tratament este de obicei de prisos.

Astfel, matricea A s-a redus la forma (4.11) cu ajutorul a două transformări succesive cu matricile T_1 și T_2, al căror produs dă transformarea generalizată T aplicată matricii A:

$$T = T_1T_2 = \begin{Vmatrix} 1 & -3 & -5 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & -3 & -2 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}.$$

Așa că

$$AT = A_{(2)}. \tag{4.12}$$

Dacă matricea A se scrie sub formă de linie, compusă din coloanele A_1, A_2 și A_3, iar matricea $A_{(2)}$ tot sub formă de linie, compusă din coloanele B_1, B_2 și B_3, adică dacă

$$A = (A_1, A_2, A_3);$$

$$A_{(2)} = (B_1, B_2, B_3),$$

atunci, ca urmare a faptului că $B_3 = 0$ (vezi 4.11), obținem din (4.12) că

$$A_1t_{13} + A_2t_{23} + A_3t_{33} = 0,$$

sau, ținînd seama de forma concretă a matricii T,

$$-2A_1 - A_2 + A_3 = 0. \tag{4.13}$$

Relația (4.13) leagă între ele elementele celor trei vectori-coloană ai matricii A, iar coeficienții din această relație nu depind de numărul liniilor din A. În astfel de cazuri, se spune că vectorii-coloană din A sînt liniar dependenți și că dependența liniară a acestora se exprimă printr-o relație omogenă cu coeficienți constanți de tipul (4.13).

Exemplul 2. Se cere determinarea rangului matricii

$$A = \begin{Vmatrix} 1 & 2 & 6 & 8 & 3 \\ 4 & 3 & 12 & 7 & 2 \\ 7 & 11 & 15 & 2 & 1 \\ 1 & 4 & -9 & -21 & 7 \end{Vmatrix}.$$

de dimensiuni 4×5. În acest caz numărul liniilor este mai mic decît numărul coloanelor și este mai comod să se efectueze transformările elementare cu ajutorul liniilor. Efectuînd aceste transformări elementare, aducem matricea **A** la forma

$$\mathbf{A}_T = \begin{Vmatrix} 1 & 2 & 6 & 8 & 3 \\ 0 & -5 & -12 & -25 & -10 \\ 0 & 0 & -19{,}8 & -39 & -14 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix}.$$

Prin urmare, matricea **A** are rangul egal cu 3. Forma la care este adusă prin transformări elementare este aceeași ca și la transpusa matricii (4.10).

Transformarea generalizată care efectuează trecerea la $\mathbf{A}_1$ are următoarea matrice

$$\mathbf{T}^T = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -3/5 & 1 & 0 \\ 0 & 2/5 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ -4 & 1 & 0 & 0 \\ -7 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} =$$

$$= \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ -4 & 1 & 0 & 0 \\ -4{,}6 & -0{,}6 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & -1 & 0 \end{Vmatrix}.$$

5. Spații liniare (vectoriale)

Pe mulțimea matricilor sînt definite trei operații fundamentale: adunarea, înmulțirea matricilor și înmulțirea matricilor cu un număr. Operațiile de adunare și de înmulțire a matricilor prezintă particularitatea că nu se pot efectua pentru orice pereche arbitrară de matrici: în cazul adunării, matricile trebuie să aibă aceleași dimensiuni, în cazul înmulțirii — numărul coloanelor primului factor trebuie să fie egal cu numărul liniilor celui de al doilea factor. În esență, împărțim mulțimea matricilor în diferite submulțimi particulare de matrici pentru care aceste operații au sens. De exemplu, dacă se dă matricea **A** de dimensiuni $m \times n$, atunci la aceasta se pot adăuga numai matrici de aceleași dimensiuni. Se spune că astfel de matrici formează un spațiu liniar.

Spațiile liniare pot fi formate nu numai din matrici. În general, dacă există o mulțime oarecare $\mathfrak{M}$ de elemente de aceeași natură, atunci pe baza acestor elemente se poate construi un spațiu liniar, introducînd pentru acestea două operații, indicate în următoarea definiție.

Definiție. Mulțimea $\mathfrak{M}$ de elemente $\vec{x}$, $\vec{y}$, ... formează un spațiu liniar (sau vectorial) $\mathfrak{R}$ dacă pe elementele acesteia sînt definite două operații, adunarea și înmulțirea cu un număr dintr-un corp comutativ oarecare de numere $\mathfrak{K}$), iar aceste operații sînt întotdeauna posibile în $\mathfrak{R}$ și sînt univoce*.

Cu alte cuvinte, un spațiu liniar $\mathfrak{R}$ este o mulțime în care:

1) oricăror două elemente $\vec{x}$ și $\vec{y}$ care aparțin mulțimii $\mathfrak{R}$, li se asociază în mod univoc un element $\vec{z}$, care aparține de asemenea mulțimii $\mathfrak{R}$; acesta se numește sumă a elementelor $\vec{x}$ și $\vec{y}$ și se notează

$$\vec{z} = \vec{x} + \vec{y}; \tag{5.1}$$

2) fiecărui element $\vec{x}$, care aparține mulțimii $\mathfrak{R}$, și fiecărui număr α dintr-un corp oarecare de numere $\mathfrak{K}$ li se asociază în mod univoc un element $\vec{z}$ care aparține de asemenea mulțimii $\mathfrak{R}$; acest element se numește elementul produs dintre numărul α și elementul $\vec{x}$ și se notează

$$\vec{z} = \alpha\vec{x}. \tag{5.2}$$

Expresiile „elementul $\vec{x}$ aparține mulțimii $\mathfrak{R}$" sau „care aparține mulțimii $\mathfrak{R}$" sînt redate de obicei prin simbolul

$$\vec{x} \in \mathfrak{R}.$$

Operația de adunare trebuie să satisfacă următoarele axiome (pentru orice $\vec{x}, \vec{y}, z \in \mathfrak{R}$):

1. $\vec{x} + \vec{y} = \vec{y} + \vec{x}$ (comutativitate);

2. $(\vec{x} + \vec{y}) + \vec{z} = \vec{x} + (\vec{y} + \vec{z})$ (asociativitate);

3. există elementul $\vec{\theta} \in \mathfrak{R}$ astfel încît $\vec{x} + \vec{\theta} = \vec{x}$ pentru orice $\vec{x} \in \mathfrak{R}$;

4. pentru fiecare $\vec{x} \in \mathfrak{R}$ există un element $\vec{y} \in \mathfrak{R}$ astfel încît

$$\vec{x} + \vec{y} = \vec{\theta}. \tag{5.3}$$

(adică ecuația (5.3) se poate rezolva întotdeauna pentru orice $\vec{x} \in \mathfrak{R}$). Elementul $\vec{\theta}$ este elementul zero al spațiului liniar $\mathfrak{R}$. Elementul $\vec{y}$, care satisface egalitatea $\vec{x} + \vec{y} = \vec{\theta}$, este elementul cu semn opus elementului $\vec{x}$ și se notează prin $-\vec{x}$.

---

* Autorii înțeleg în plus aici că aceste operații satisfac proprietățile obișnuite ale adunării și înmulțirii cu scalari, pe care dealtfel le și reamintesc mai jos. (*N.T.*)

Operația de înmulțire cu un număr trebuie să satisfacă următoarele axiome ($\vec{x}, \vec{y} \in \mathfrak{R}$; $\alpha, \beta \in \mathfrak{K}$):

5. $\alpha(\beta\vec{x}) = (\alpha\beta)\vec{x}$;

6. $1 \cdot \vec{x} = \vec{x}$;

7. $(\alpha + \beta)\vec{x} = \alpha\vec{x} + \beta\vec{x}$;

8. $\alpha(\vec{x} + \vec{y}) = \alpha\vec{x} + \alpha\vec{y}$.

Din aceste axiome rezultă următoarele consecințe:

1) În spațiul liniar $\mathfrak{R}$ există un singur element zero (presupunînd că există două elemente zero, $\vec{\theta}_1$ și $\vec{\theta}_2$, și folosind axiomele 3 și 1, obținem $\vec{\theta}_1 + \vec{\theta}_2 = \vec{\theta}_1$ și $\vec{\theta}_2 + \vec{\theta}_1 = \vec{\theta}_2$, astfel încît $\vec{\theta}_1 = \vec{\theta}_1 + \vec{\theta}_2 = \vec{\theta}_2 + \vec{\theta}_1 = \vec{\theta}_2$).

2) În spațiul liniar $\mathfrak{R}$ fiecare element $\vec{x}$ are un singur element cu semn opus (presupunînd că ar exista $\vec{x} + \vec{y}_1 = \vec{\theta}$ și $\vec{x} + \vec{y}_2 = \vec{\theta}'$, ajungem la egalitatea $\vec{x} + \vec{y}_1 = \vec{x} + \vec{y}_2$; adăugînd la partea dreaptă și stîngă fie $\vec{y}_1$, fie $\vec{y}_2$ și folosind axioma 1, ajungem la egalitatea $\vec{y}_1 = \vec{y}_2$).

3) Pentru orice $\vec{x} \in \mathfrak{R}$ are loc egalitatea

$$0 \cdot \vec{x} = \vec{\theta} \tag{5.4}$$

($\vec{x} = 1 \cdot \vec{x}$ conform axiomei 6; $1 = 1 + 0$, prin urmare $\vec{x} = 1 \cdot \vec{x} = (1 + 0)\vec{x} = 1 \cdot \vec{x} + 0 \cdot \vec{x} = \vec{x} + 0 \cdot \vec{x}$, astfel încît, conform axiomei 3, obținem relația (5.4)).

4) Pentru orice $\vec{x} \in \mathfrak{R}$ elementul opus $-\vec{x}$ este definit prin egalitatea

$$-\vec{x} = (-1) \cdot \vec{x}. \tag{5.5}$$

Într-adevăr,
$\vec{x} + (-\vec{x}) = 0 \cdot \vec{x} = (1-1) \cdot \vec{x} = 1 \cdot \vec{x} + (-1) \cdot \vec{x} = \vec{x} + (-1) \cdot \vec{x}$,
de unde și rezultă că relația (5.5) este îndeplinită.

Existența elementului opus permite introducerea operației de scădere, drept inversă a adunării pentru elementele unui spațiu liniar: vom numi diferență între $\vec{x} \in \mathfrak{R}$ și $y \in \mathfrak{R}$, elementul $\vec{z} = \vec{x} - \vec{y}$, astfel încît

$$\vec{x} = \vec{y} + \vec{z}. \tag{5.6}$$

Adăugînd în ambii membri ai relației (5.6) elementul $-\vec{y}$ și ținînd seama de faptul că $\vec{y} + (-\vec{y}) = \vec{\theta}$, obținem

$$\vec{z} = \vec{x} + (-\vec{y}) = \vec{x} - \vec{y}. \quad (5.7)$$

Exemplul 1. Examinăm mulțimea polinoamelor $P_i(t)$ avînd gradul mai mic sau egal cu 2, $P_i = a_i t^2 + b_i t + c_i$, și definim pentru acestea operațiile de adunare și înmulțire cu un număr:

$$P_i + P_j = (a_i t^2 + b_i t + c_i) + (a_j t^2 + b_j t + c_j) =$$
$$= (a_i + a_j)\, t^2 + (b_i + b_j)\, t + (c_i + c_j),$$
$$\alpha P_i = \alpha(a_i t^2 + b_i t + c_i) = (\alpha a_i)\, t^2 + (\alpha b_i)\, t + \alpha c_i.$$

Evident, aceste operații satisfac axiomele (**1**—**8**) formulate mai sus, iar

$$\theta = 0 \cdot t^2 + 0 \cdot t + 0 = 0, \quad -P_i = -a_i t^2 - b_i t - c_i.$$

Drept rezultat al adunării polinoamelor P_i și P_j se obține, ca și în cazul înmulțirii polinomului P_i cu α, un polinom avînd gradul mai mic sau egal cu 2. Prin urmare această mulțime este un spațiu liniar $\mathfrak{R}$.

Fiecare polinom P_i se definește prin trei numere a_i, b_i și c_i,

$$P_i \to (a_i,\ b_i,\ c_i),$$

adică se scrie sub forma unui vector-linie care conține trei elemente. La adunarea polinoamelor se adună elementele corespunzătoare din aceste linii, iar la înmulțirea cu un număr α, fiecare element al liniei se înmulțește cu acest număr.

Exemplul 2. Mulțimea tuturor funcțiilor continue $f(t)$ definite pe segmentul $a \leqslant t \leqslant b$, formează de asemenea un spațiu liniar, deoarece suma a două funcții continue și produsul unei funcții continue cu un număr sînt tot funcții continue. Toate axiomele (**1**—**8**) sînt astfel îndeplinite.

Exemplul 3. Mulțimea tuturor vectorilor x_i din spațiul tridimensional obținut formează un spațiu liniar $\mathfrak{R}_3$, întrucît pe ea sînt definite operațiile de adunare a vectorilor și de înmulțire a acestora cu un număr, care satisfac axiomele (**1**—**8**), ceea ce este ușor de verificat. Elementul zero este vectorul de lungime nulă, elementul opus $-\vec{x}_i$ este un vector de aceeași lungime ca și $\vec{x}_i$, dar care are sens opus.

Dacă în acest spațiu este ales un sistem de coordonate oarecare, fiecare vector va fi caracterizat prin trei numere x_{1i}, x_{2i} și x_{3i} (sau x_i,

y_i, z_i în sistemul de coordonate cartezian). Aceste trei numere pot fi scrise, de exemplu, sub forma unui vector-coloană:

$$\mathbf{X}_i = \left\| \begin{matrix} x_{1i} \\ x_{2i} \\ x_{3i} \end{matrix} \right\|.$$

Adunarea vectorilor se reduce atunci la o adunare element cu element a vectorilor-coloană, înmulţirea cu un număr α — la înmulţirea cu α a fiecărui element al vectorului-coloană.

Acest spaţiu este, evident, acelaşi cu spaţiul liniar al matricilor de dimensiuni 3×1.

Exemplul 4. Mulţimea vectorilor-coloană (matrici de dimensiuni $m \times 1$), sau a vectorilor-linie (matrici de dimensiuni $1 \times n$), definite, de exemplu, peste corpul numerelor reale, formează de asemenea spaţii vectoriale. Vom numi elementele acestor spaţii vectori, în special în acele cazuri, în care este clar despre care anume vectori-linie sau-coloană este vorba. Pentru vectori, operaţiile de adunare şi de înmulţire cu un număr sînt aceleaşi ca şi pentru matrici. Fie de exemplu,

$$\mathbf{X}_i = \left\| \begin{matrix} x_{1i} \\ x_{2i} \\ \vdots \\ x_{ni} \end{matrix} \right\|, \quad \mathbf{Y}_i = \left\| \begin{matrix} y_{1i} \\ y_{2i} \\ \vdots \\ y_{ni} \end{matrix} \right\|; \tag{5.8}$$

avem

$$\mathbf{X}_i + \mathbf{Y}_i = \left\| \begin{matrix} x_{1i} + y_{1i} \\ x_{2i} + y_{2i} \\ \vdots \\ x_{ni} + y_{ni} \end{matrix} \right\| \text{ şi } \alpha\mathbf{X}_i = \left\| \begin{matrix} \alpha x_{1i} \\ \alpha x_{2i} \\ \vdots \\ \alpha x_{ni} \end{matrix} \right\|. \tag{5.9}$$

Într-un astfel de spaţiu, vectorul zero are forma

$$0 = \left\| \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{matrix} \right\|.$$

Îl vom nota mai departe cu zero, întrucît, de obicei este clar dacă este vorba despre un vector sau despre un număr.

Dependenţa liniară a vectorilor

Definiţie. Spaţiul vectorial $\mathfrak{R}_n$ se numeşte n-dimensional dacă pentru oricare dintre cei $n+1$ vectori ai acestui spaţiu, $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_{n+1}$, există relaţia

$$\sum_{i=1}^{n+1} \alpha_i \vec{x}_i = \alpha_1 \vec{x}_1 + \alpha_2 \vec{x}_2 + \ldots + \alpha_{n+1} \vec{x}_{n+1} = 0, \tag{5.10}$$

totodată, nu toţi α_i sînt egali cu zero şi în acelaşi timp există n astfel de vectori între care nu există o astfel de dependenţă.

Vectorii $\vec{x}_i$ pentru care este îndeplinită o relaţie de tip (5.10) cu $\alpha_i \neq 0$ se numesc *liniar dependenţi*.
Dacă egalitatea

$$\sum_{i=1}^{k} \alpha_i \vec{x}_i = \alpha_1 \vec{x}_1 + \alpha_2 \vec{x}_2 + \ldots + \alpha_k \vec{x}_k = 0 \quad (k \leqslant n) \tag{5.11}$$

este îndeplinită numai pentru $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_k \equiv 0$, vectorii sînt *liniar independenţi*.

Fie sistemul de vectori (nenuli) $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_m$ *liniar dependenţi*,

$$\sum_{i=1}^{m} \alpha_i \vec{x}_i = 0,$$

astfel ca cel puţin unul din coeficienţi, de exemplu α_1, să nu fie nul. Atunci

$$\alpha_1 \vec{x}_1 + \sum_{i=2}^{m} \alpha_i \vec{x}_i = 0, \quad \text{sau} \quad \alpha_1 \vec{x}_1 = -\sum_{i=2}^{m} \alpha_i \vec{x}_i,$$

care, după împărţirea ambilor membri cu $\alpha_1 \neq 0$, dă

$$\vec{x}_1 = -\sum_{i=2}^{m} \frac{\alpha_i}{\alpha_1} \vec{x}_i = -\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \vec{x}_2 - \frac{\alpha_3}{\alpha_1} \vec{x}_3 - \ldots - \frac{\alpha_m}{\alpha_1} \vec{x}_m. \tag{5.12}$$

În concordanţă cu (5.12), vectorul $\vec{x}_1$ se exprimă liniar prin vectorii $\vec{x}_2, \vec{x}_3, \ldots, \vec{x}_m$, adică $\vec{x}_1$ este o *combinaţie liniară* de vectorii $\vec{x}_2, \vec{x}_3, \ldots, \vec{x}_m$.

Astfel, dacă vectorii $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_m$ sînt liniar dependenţi, atunci cel puţin unul dintre ei este combinaţie liniară de ceilalţi. Reciproc, dacă unul dintre vectori este combinaţie liniară de ceilalţi, atunci în totalitate aceşti vectori sînt liniar dependenţi. Numărul maxim de vectori liniar independenţi ai spaţiului, n, determină dimensiunile spaţiului $\mathfrak{R}_n$. Dacă n este finit, atunci spaţiul este finit, în caz contrar — infinit. Dintre spaţiile examinate în exemple, primul, al treilea şi al patrulea sînt finite (primul şi al treilea sînt tridimensionale), al doilea este infinit.

Bază

Definiție. Se numește *bază* (sau sistem de vectori de bază) a spațiului n-dimensional $\mathcal{R}_n$ un sistem de n vectori liniar independenți. Notăm vectorii bazei cu $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_n$.

Întrucît oricare $n+1$ vectori din $\mathcal{R}_n$ sînt liniar dependenți, scriind o combinație liniară între vectorul $\vec{x}$ și vectorii de bază $\vec{e}_i$, $\alpha\vec{x} + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \vec{e}_i$, putem găsi întotdeauna astfel de coeficienți α și α_i care să nu fie toți nuli, pentru care

$$\alpha\vec{x} + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \vec{e}_i = 0.$$

Totodată $\alpha \neq 0$, întrucît în caz contrar vectorii $\vec{e}_i$ ar fi liniar dependenți, ceea ce contrazice definiția lor ca vectori bază. Împărțind ambii membri ai acestei egalități cu α, obținem descompunerea unui vector oarecare $\vec{x}$ în raport cu sistemul de vectori de bază $\vec{e}_i$:

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^{n} (-\alpha_i/\alpha)\vec{e}_i = \sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i \quad (x_i = -\alpha_i/\alpha). \tag{5.13}$$

Teoremă. Descompunerea vectorului $\vec{x}$ în sistemul de vectori de bază este unică.

Să presupunem că afirmația teoremei este falsă, adică există pentru $\vec{x}$ două descompuneri diferite în sistemul de vectori de bază:

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i = \sum_{i=1}^{n} x'_i \vec{e}_i,$$

astfel încît nu toți x'_i coincid cu x_i. Atunci din cea de a doua egalitate obținem

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i - \sum_{i=1}^{n} x'_i \vec{e}_i = \sum_{i=1}^{n} (x_i - x'_i)\vec{e}_i = 0$$

și dacă cel puțin una dintre diferențele $x_i - x'_i$ este diferită de zero, atunci vectorii $\vec{e}_i$ sînt liniar dependenți, fapt care contrazice definiția acestora. Contradicția obținută demonstrează teorema.

Definiție. Coeficienții $x_1, x_2, \ldots, x_n$ din descompunerea vectorului $\vec{x}$ în raport cu vectorii de bază $\vec{e}_i$

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i$$

poartă numele de coordonate sau componente ale vectorului $\vec{x}$ în baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_n$.

După cum s-a arătat, în cazul unei baze date coordonatele vectorului se definesc în mod unic, astfel că setul de coordonate ale vectorului caracterizează complet vectorul, cu condiția ca baza să fie cunoscută. Vectorii de bază, $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_n$, au toate coordonatele zero în această bază, în afară de o componentă x_i egală cu unitatea pentru fiecare vector $\vec{e}_i$. Dacă în baza dată se alcătuiește pentru fiecare vector $\vec{x}$ un vector-coloană cu elementele $x_1, x_2, \dots, x_n$

$$\mathbf{X} = \left\| \begin{matrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{matrix} \right\|$$

se poate spune că vectorul $\vec{x}$ din spațiul $\mathcal{R}_n$ se reprezintă prin vectorul-coloană $\mathbf{X}$ din spațiul $\mathcal{R}'_n$, iar corespondența între vectorii $\vec{x}$ și vectorii-coloană $\mathbf{X}$ este biunivocă: fiecărui vector $\vec{x}$ îi corespunde un singur vector-coloană $\mathbf{X}$ și reciproc, în cazul unei baze date, fiecărui $\mathbf{X}$ îi corespunde, în conformitate cu (5.13), un singur $\vec{x}$. Vectorilor de bază $\vec{e}_i$ le corespund în $\mathcal{R}'_n$ vectorii-coloană

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \left\| \begin{matrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{matrix} \right\|, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_2 = \left\| \begin{matrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{matrix} \right\|, \dots, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_n = \left\| \begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{matrix} \right\|.$$

Baza formată din vectorii-coloană $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ în spațiul $\mathcal{R}'_n$ se numește bază *canonică*.

Dacă vectorul $\vec{x}$ are coordonatele $x_1, x_2, \dots, x_n$, iar vectorul $\vec{y}$ —coordonatele $y_1, y_2, \dots, y_n$, atunci vectorul $\vec{x} + \vec{y}$ are coordonatele $x_1 + y_1, x_2 + y_2, \dots, x_n + y_n$. Analog, vectorul $\alpha\vec{x}$ are coordonatele $\alpha x_1, \alpha x_2, \dots, \alpha x_n$. În spațiul R'_n vectorii-coloană $\mathbf{X}$ și $\mathbf{Y}$ se adună și se înmulțesc cu un număr după regulile obișnuite pentru matrici.

Evident că în orice spațiu n-dimensional $\mathcal{R}_n$ există un număr infinit de baze diferite*. Să alegem dintre acestea, două baze oarecare: $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_n$ și $\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \dots, \vec{e}'_n$. Fiecare vector $\vec{e}'_i$ al celei de a doua baze poate fi descompus în raport cu sistemul de vectori ai primei baze:

$$\vec{e}'_j = \sum_{i=1}^{n} \vec{e}_i c_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \tag{5.14}$$

---

* Autorii consideră spații vectoriale peste corpuri infinite (ca de exemplu corpul numerelor reale) și deci aici orice spațiu vectorial nenul este infinit (ca mulțime). (*N.T.*)

unde c_{ij} sînt coeficienţii descompunerii, care pot fi scrişi sub forma unei matrici pătrate $\mathbf{C}$. Dacă în afară de aceasta se scriu matricile-linie $\mathscr{E}'$ şi $\mathscr{E}$, alcătuite din vectorii $\vec{e}_i$ şi $\vec{e}_j'$,

$$\mathscr{E}' = (\vec{e}_1', \vec{e}_2', \ldots, \vec{e}_n'), \; \mathscr{E} = (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_n), \tag{5.15}$$

atunci egalitatea (5.14), care exprimă trecerea de la o bază la alta, poate fi scrisă sub forma matricială

$$\mathscr{E}' = \mathscr{E}\mathbf{C}. \tag{5.16}$$

Un vector oarecare $\vec{x}$ poate fi scris atît în prima, cît şi în a doua bază

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i = \sum_{j=1}^{n} x_j' \vec{e}_j',$$

sau, folosind (5.14) pentru $\vec{e}_j'$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \vec{e}_i = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_j' c_{ij} \vec{e}_i,$$

astfel că

$$\sum_{i=1}^{n} \left[x_i - \sum_{j=1}^{n} x_j' c_{ij} \right] \vec{e}_i = 0.$$

Deoarece vectorii $\vec{e}_i$ sînt liniar independenţi, avem, în final,

$$x_i = \sum_{j=1}^{n} c_{ij} x_j' \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{5.17}$$

Dacă se scriu componentele vectorului $\vec{x}$ ca vectori-coloană $\mathbf{X}$ şi $\mathbf{X}'$ în raport cu cele două baze,

$$\mathbf{X} = \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{X}' = \begin{Vmatrix} x_1' \\ x_2' \\ \vdots \\ x_n' \end{Vmatrix},$$

atunci egalităţile (5.17), care fac legătura între componentele unuia şi aceluiaşi vector $\vec{x}$ în cele două baze diferite, vor avea forma

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{X}'. \tag{5.18}$$

Prin urmare, dacă între două baze există o relație de forma (5.16), atunci componentele vectorului $\vec{x}$ în aceste baze sînt legate prin relațiile (5.18).

Invers, trecerea de la baza $\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \ldots, \vec{e}'_n$ la baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_n$ se face cu ajutorul unei matrici **B**, adică

$$\vec{e}_i = \sum \vec{e}\,' b_{ji} \text{ sau } \mathcal{E} = \mathcal{E}'\mathbf{B}.$$

Introducînd (5.16) în această egalitate obținem

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}\mathbf{CB} = \mathcal{E}\mathbf{A}, \quad \mathbf{A} = \mathbf{CB} \quad \text{sau } \vec{e}_i = \sum_k \vec{e}_k\, a_{ki}.$$

Deoarece vectorii bazei sînt independenți, $a_{ki} = 0$ pentru $k \neq i$ și $a_{ii} = 1$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$. Deci **A** este matricea unitate, iar **B** este matricea inversă matricii **C**, $\mathbf{B} = \mathbf{C}^{-1}$. Am ajuns la concluzia că într-un spațiu liniar n-dimensional $\mathcal{R}_n$ trecerea de la o bază la alta se face cu ajutorul matricii nesingulare **C** (5.16),

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E}\mathbf{C},$$

iar componentele unui vector oarecare $\vec{x}$ în aceste baze sînt legate între ele prin relația

$$\mathbf{X}' = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{X}. \tag{5.19}$$

Exemplu. Fie două baze $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ și $\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3$ în spațiul $\mathcal{R}_3$, iar

$$\mathbf{C} = \begin{Vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix}.$$

Exprimăm vectorul $\vec{x}$ în prima bază prin vectorul-coloană

$$\mathbf{X} = \begin{Vmatrix} 1 \\ 3 \\ 2 \end{Vmatrix}.$$

Să găsim coordonatele acestui vector în cea de a doua bază. Conform relației (2.14) din paragraful 2, elementele matricii inverse $\mathbf{C}^{-1}$ se determină prin relația

$$(c^{-1})_{ij} = (-1)^{i+j} \frac{\det \mathbf{C}_{ji}}{\det \mathbf{C}}.$$

În acest caz, $\det \mathbf{C} = -3$; calculînd $\det \mathbf{C}_{ji}$, obținem

$$\mathbf{C}^{-1} = \begin{Vmatrix} 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ -2/3 & 1/3 & 4/3 \end{Vmatrix},$$

astfel că

$$\mathbf{X}' = \begin{Vmatrix} 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ -2/3 & 1/3 & 4/3 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 \\ 3 \\ 2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 \\ -1 \\ 3 \end{Vmatrix},$$

adică $\vec{x} = \vec{e}_1 + 3\vec{e}_2 + 2\vec{e}_3 = -\vec{e}\,'_2 + 3\vec{e}\,'_3$.

Transformarea spațiilor

Transformarea coordonatelor unui vector $\vec{x}$ la schimbarea bazei ($\mathbf{B} = \mathbf{C}^{-1}$),

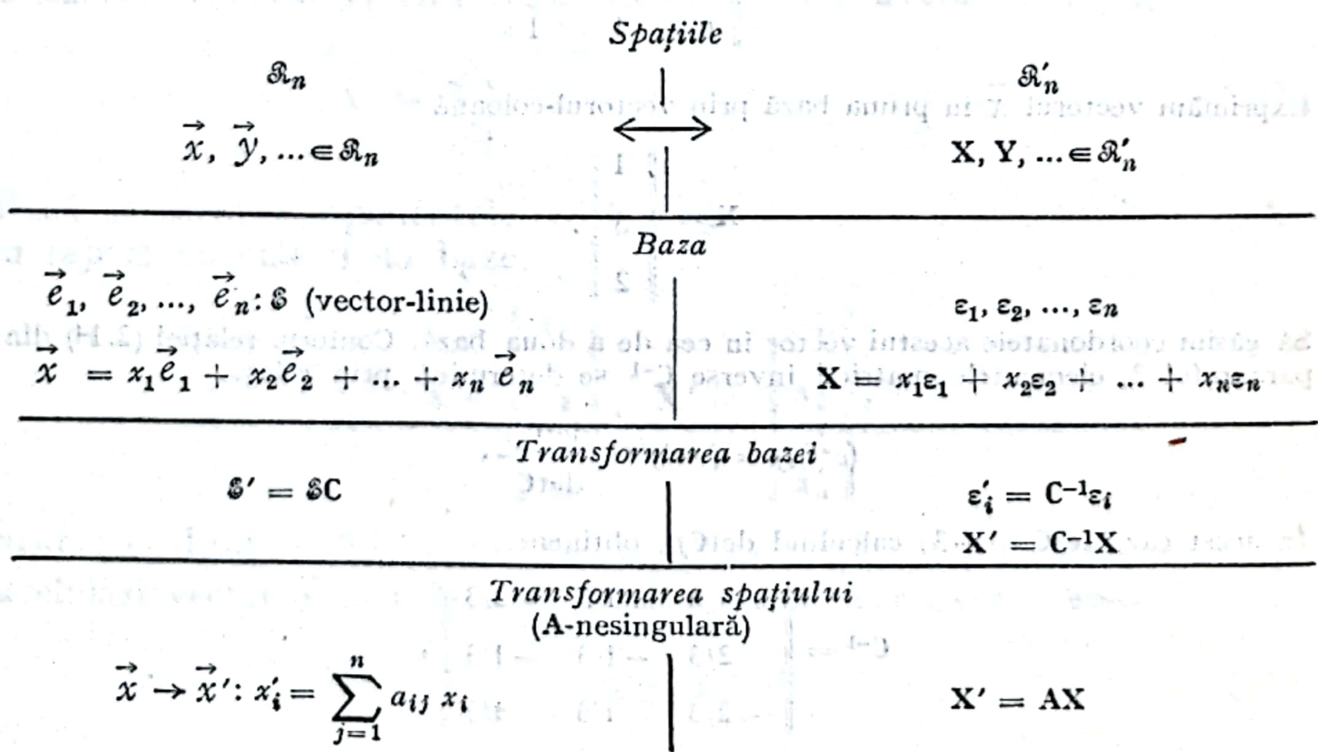
$$\mathbf{X}' = \mathbf{B}\mathbf{X}, \tag{5.20}$$

poate fi examinată și din alt punct de vedere: fiecărui vector $\vec{x}$ din spațiul $\mathcal{R}_n$, avînd componentele reprezentate prin vectorul-coloană **X**, îi corespunde un alt vector oarecare $\vec{x}\,'$ din același spațiu $\mathcal{R}_n$, iar componentele $\vec{x}\,'$, reprezentate prin vectorul-coloană **X′**, se obțin din componentele $\vec{x}$ cu ajutorul transformării (5.20), efectuată prin matricea **B**. Dacă **B** nu este o matrice singulară, atunci și transformarea inversă $\mathbf{X} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{X}'$ este permisă, adică transformarea **B** exprimă o corespondență biunivocă între vectorii $\vec{x}$ și $\vec{x}\,'$. Orice matrice nesingulară **A** este o matrice de transformare pentru vectorii din $\mathcal{R}_n$ (sau $\mathcal{R}'_n$). Efectuarea succesivă a celor două transformări prin matricile **A** și **B** duce la transformarea

$$\mathbf{X}'' = \mathbf{B}(\mathbf{A}\mathbf{X}) = (\mathbf{B}\mathbf{A})\,\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{X}$$

prin matricea **C**, care este produsul dintre **B** și **A**.

Legătura dintre spațiile $\mathcal{R}_n$ și $\mathcal{R}'_n$ se poate reprezenta astfel:



Transformările vectorilor, examinate mai sus, au fost efectuate cu ajutorul unor matrici nesingulare. Apare întrebarea, cum s-ar efectua astfel de transformări cu ajutorul unor matrici singulare.

Fie **A** o matrice pătrată singulară oarecare. Aplicăm această matrice vectorilor bazei canonice din spaţiul $\mathcal{R}'_n$ şi notăm vectorii obţinuţi cu $\mathbf{Y}_i$:

$$\mathbf{Y}_i = \mathbf{A}\boldsymbol{\varepsilon}_i = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} \dots & a_{nn} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} a_{1i} \\ a_{2i} \\ \vdots \\ a_{ni} \end{Vmatrix},$$

cu alte cuvinte, vectorii $\mathbf{Y}_i$ sînt vectori-coloană ai matricii **A**. Dar dacă matricea este singulară, atunci determinantul acesteia este nul, astfel că vectorii-coloană ai acesteia sînt liniar dependenţi şi matricea **A** poate fi redusă prin transformări elementare la o formă în care cel puţin o coloană este formată numai din zerouri. Altfel spus, vectorii $\mathbf{Y}_i$ satisfac o relaţie (sau cîteva relaţii) de forma

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{Y}_i = 0, \tag{5.21}$$

în care nu toţi coeficienţii α_i sînt nuli. Matricea **A** transformă sistemul de vectori liniar independenţi $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ în sistemul de vectori liniar dependenţi $\mathbf{Y}_i$. În cazul unei astfel de transformări, un vector oarecare **X** se comportă astfel:

$$\mathbf{AX} = \mathbf{A}(x_1\boldsymbol{\varepsilon}_1 + x_2\boldsymbol{\varepsilon}_2 + \dots + x_n\boldsymbol{\varepsilon}_n) = x_1\mathbf{A}\boldsymbol{\varepsilon}_1 + x_2\mathbf{A}\boldsymbol{\varepsilon}_2 + \dots + x_n\,\mathbf{A}\boldsymbol{\varepsilon}_n =$$
$$= x_1\mathbf{Y}_1 + x_2\mathbf{Y}_2 + \dots + x_n\mathbf{Y}_n, \tag{5.22}$$

adică se transformă într-o combinaţie liniară de vectori $\mathbf{Y}_i$ cu coeficienţii x_j ($j = 1, 2, \dots, n$). Orice vector $\mathbf{AX}$ ($\mathbf{X} \in \mathcal{R}'_n$) este o combinaţie liniară de vectorii $\mathbf{Y}_i$. Deoarece suma a doi vectori $\mathbf{AX}_1$ şi $\mathbf{AX}_2$ şi produsul vectorului **AX** cu un număr sînt tot vectori de forma **AX**, aceşti vectori formează un spaţiu liniar anumit, $\mathcal{R}'_m$, a cărui dimensiune m este, datorită dependenţei liniare a lui $\mathbf{Y}_i$, mai mică de n. Un astfel de spaţiu de dimensiune $m < n$ se numeşte subspaţiu $\mathcal{R}'_m$ al spaţiului $\mathcal{R}'_n$. Vectorii lui sînt în acelaşi timp vectori ai spaţiului $\mathcal{R}'_n$. Matricea singulară **A** transformă vectorii din spaţiul n-dimensional în vectori din spaţiul m-dimensional. Totodată, fiecărui $\mathbf{X} \in \mathcal{R}'_n$ îi corespunde un singur $\mathbf{Y} \in \mathcal{R}'_m$. Totuşi corespondenţa inversă nu se realizează întotdeauna: unuia şi aceluiaşi $\mathbf{Y} \in \mathcal{R}'_m$ îi vor corespunde, în general, cîţiva vectori $\mathbf{X} \in \mathcal{R}'_n$. Într-adevăr, orice vector $\beta\mathbf{X}^0$ cu componentele $\beta x_1, \beta x_2 \dots, \beta x_n$, unde $\{x_i\}$ satisfac o relaţie de forma (5.21) (cu x_i în loc de α_i), iar β este un număr oarecare, se transformă în vectorul nul din $\mathcal{R}'_m$, orice vector $\mathbf{X} + \beta\mathbf{X}^0$ se transformă în unul şi acelaşi vector **AX**. O astfel

de corespondență a spațiilor se numește homomorfism sau reprezentare homomorfă a spațiului $\mathcal{R}'_n$ în $\mathcal{R}'_m$. Dacă această reprezentare este biunivocă, aceste spații sînt izomorfe. Astfel, spațiile $\mathcal{R}_n$ și $\mathcal{R}'_n$ sînt izomorfe. De aceea, acolo unde aceasta nu duce la confuzii, le vom nota cu unul și același simbol $\mathcal{R}_n$.

Dacă în subspațiul $\mathcal{R}_m$ se alege o bază alcătuită din m vectori $\overline{\mathbf{Y}}_1, \overline{\mathbf{Y}}_2, ..., \overline{\mathbf{Y}}_m$, fiecare vector $\overline{\mathbf{Y}}_i$ se exprimă prin

$$\mathbf{Y}_1 = y_{11}\overline{\mathbf{Y}}_1 + y_{12}\overline{\mathbf{Y}}_2 + ... + y_{1m}\overline{\mathbf{Y}}_m,$$

$$\mathbf{Y}_2 = y_{21}\overline{\mathbf{Y}}_1 + y_{22}\overline{\mathbf{Y}}_2 + ... + y_{2m}\overline{\mathbf{Y}}_m,$$

$$\mathbf{Y}_n = y_{n1}\overline{\mathbf{Y}}_1 + y_{n2}\overline{\mathbf{Y}}_2 + ... + y_{nm}\overline{\mathbf{Y}}_m,$$

astfel că pentru orice vector $\mathbf{AX}$ avem

$$\mathbf{AX} = \mathbf{A}(x_1\varepsilon_1 + x_2\varepsilon_2 + ... + x_n\varepsilon_n) = x_1\mathbf{Y}_1 + x_2\mathbf{Y}_2 + ... + x_n\mathbf{Y}_n =$$

$$= (x_1y_{11} + x_2y_{21} + ... + x_n\mathbf{Y}_{n1})\,\overline{\mathbf{Y}}_1 + ... + (x_1y_{1m} + x_2y_{2m} + ... +$$

$$+ ... + x_ny_{nm})\,\overline{\mathbf{Y}}_m = \overline{x}_1\overline{\mathbf{Y}}_1 + \overline{x}_2\overline{\mathbf{Y}}_2 + ... + \overline{x}_m\overline{\mathbf{Y}}_m.$$

Aici

$$\overline{x}_1 = x_1y_{11} + x_2y_{21} + ... + x_ny_{n1},$$

$$\overline{x}_2 = x_1y_{12} + x_2y_{22} + ... + x_ny_{n2},$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\overline{x}_m = x_1y_{1m} + x_2y_{2m} + ... + x_ny_{nm}.$$

Vectorul $\overline{\mathbf{X}}$ cu coordonatele $\overline{x}_j$ $(j = 1, 2, ..., m)$ din spațiul m-dimensional $\mathcal{R}_m$ se poate exprima prin vectorul $\mathbf{X}$ din spațiul n-dimensional $\mathcal{R}_n$ astfel

$$\overline{\mathbf{X}} = \mathbf{Y}^{\mathrm{T}}\mathbf{X}, \tag{5.23}$$

unde $\mathbf{Y}^{\mathrm{T}}$ este transpusa matricii $\mathbf{Y}$, cu elementele y_{ij} $(i = 1, 2, ..., n,$ $j = 1, 2, ..., m)$. Această egalitate arată că trecerea la vectorii din subspațiul $\mathcal{R}_m$, reprezentați într-o bază oarecare a acestui subspațiu, se poate efectua direct cu ajutorul matricii dreptunghiulare $\mathbf{Y}^{\mathrm{T}}$ de dimensiuni $m \times n$.

Generalizînd acest rezultat se poate spune că orice matrice dreptunghiulară $\mathbf{A}$ de dimensiuni $m \times n$, care acționează asupra vectorilor dintr-un spațiu n-dimensional $\mathcal{R}_n$, îi transformă în vectori dintr-un spațiu m-dimensional $\mathcal{R}_m$, iar *a*) dacă $m \leqslant n$ și rangul matricii $\mathbf{A}$ este egal cu m $(\rho(\mathbf{A}) = m)$, atunci spațiul $\mathcal{R}_n$ se aplică pe întreg spațiul $\mathcal{R}_m$; *b*) dacă $m \leqslant n$ și $\rho(\mathbf{A}) = k < m$, sau dacă $m > n$, $\rho(\mathbf{A}) = k < n$, atunci spațiul $\mathcal{R}_n$ se aplică pe subspațiul $\mathcal{R}_k$.

Transformarea bazei

Să ne oprim acum asupra transformărilor vectorilor din unul și același spațiu. Avem următorul rezultat: fiind dată o matrice pătrată nesingulară **A**, aceasta poate fi considerată fie ca matrice care efectuează transformarea vectorilor în spațiul $\mathcal{R}_n$, astfel ca vectorul **AX** să fie *imaginea* vectorului **X** corespunzător, fie ca matrice care efectuează transformarea bazei, astfel ca vectorii-coloană **X** și **AX** să reprezinte unul și același vector $\vec{x}$ în baze diferite. Matricea pătrată singulară **A** se poate lua în considerare numai într-un singur mod, și anume ca matrice care efectuează transformarea vectorilor din $\mathcal{S}_n$ în așa fel încît toți vectorii din $\mathcal{R}_n$ se transformă în vectori din subspațiul $\mathcal{R}_m$. Se poate formula problema astfel ca să generalizeze ambele metode. Fie transformarea de la o bază la alta, care se efectuează cu ajutorul matricii **C**,

$$\mathbf{X}' = \mathbf{C}\mathbf{X} \tag{5.24}$$

și fie, în afară de aceasta, transformarea vectorilor care într-una din baze (vectorii fără semnul prim) se efectuează cu matricea **A**, iar în cealaltă (vectorii cu semnul prim) cu matricea **A′**. Trebuie să se stabilească cum se corelează matricile **A** și **A′**.

Înainte de a rezolva această problemă să observăm următoarele. Transformarea vectorilor pe care o analizăm este unică, deși se reprezintă prin două matrici **A** și **A′**. Aceste matrici sînt diferite deoarece vectorul $\vec{x}$ este definit în două baze diferite și în aceste baze este reprezentat prin doi vectori-coloană diferiți **X** și **Y**, corelați prin transformarea (5.24), iar matricea **C**, care efectuează transformarea bazelor, trebuie să fie nesingulară.

Prin transformarea **A′** vectorul-coloană **X′** trece în vectorul-coloană **Y′**, $\mathbf{Y}' = \mathbf{A}'\mathbf{X}'$. Dacă se ia în considerare faptul că, conform relației (5.24), valabilă pentru orice vector,

$$\mathbf{X}' = \mathbf{C}\mathbf{X} \text{ și } \mathbf{Y}' = \mathbf{C}\mathbf{Y},$$

atunci, înlocuind în egalitatea $\mathbf{Y}' = \mathbf{A}'\mathbf{X}'$ pe **X′** și pe **Y′** cu **CX** și **CY**, obținem

$$\mathbf{C}\mathbf{Y} = \mathbf{A}'\mathbf{C}\mathbf{X},$$

sau, deoarece matricea **C** este nesingulară, înmulțind la stînga cu $\mathbf{C}^{-1}$ ajungem la egalitatea

$$\mathbf{Y} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}'\mathbf{C}\mathbf{X} \tag{5.25}$$

pentru orice $\mathbf{X} \in \mathcal{R}_n$. Pe de altă parte, în baza fără indice prim trebuie să fie îndeplinită relația $\mathbf{Y} = \mathbf{A}\mathbf{X}$, care, prin comparare cu (5.25), duce la egalitatea

$$\mathbf{A} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}'\mathbf{C}, \tag{5.26}$$

sau, ceea ce este acelaşi lucru,

$$A' = CAC^{-1}. \tag{5.27}$$

Această relaţie joacă un rol important în multe probleme de algebră liniară. La trecerea de la o bază la alta, permite să se clarifice cum sînt corelate în aceste baze matricile oricărei transformări liniare a vectorilor dintr-un spaţiu $\mathcal{R}_n$. O transformare de forma (5.27) poartă numele de *transformare de asemănare* sau *de similitudine*.

Exemplu. Presupunem că în spaţiul tridimensional trecerea de la o bază la alta se efectuează cu ajutorul matricii

$$C = \begin{Vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & -1 & -1 \end{Vmatrix},$$

iar în baza iniţială (fără semn prim) matricea A a transformării vectorilor are forma diagonală

$$A = \begin{Vmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{Vmatrix},$$

adică fiecare vector al bazei se înmulţeşte simplu cu un număr (cu alte cuvinte se extinde de un număr corespunzător de ori). Să clarificăm ce formă va avea matricea A'. Pentru aceasta să găsim mai întîi matricea C^{-1}:

$$C^{-1} = \begin{Vmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1 & -1/2 & -1/2 \\ -1 & 3/2 & 1/2 \end{Vmatrix}.$$

Înlocuind matricile C, A şi C^{-1} în (5.27), obţinem

$$A' = \begin{Vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & -1 & -1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1 & -1/2 & -1/2 \\ -1 & 3/2 & 1/2 \end{Vmatrix} =$$

$$= \begin{Vmatrix} 1 & 5/2 & 5/2 \\ -3 & 11/2 & 3/2 \\ 3 & 1/2 & 9/2 \end{Vmatrix}.$$

Prin urmare, matricea A', care reprezintă transformarea în noua bază, îşi pierde forma diagonală.

Matrici de proiecţie

Transformarea de similitudine (5.27) nu schimbă rangul unei matrici, deoarece rangul unei matrici oarecare rămîne acelaşi la înmulţirea la dreapta sau la stînga cu o matrice pătrată nesingulară:

$$\rho(\mathbf{A}') = \rho(\mathbf{CAC}^{-1}) = \rho[\mathbf{C}(\mathbf{AC}^{-1})] = \rho(\mathbf{AC}^{-1}) = \rho(\mathbf{A}).$$

În cazul transformării vectorilor cu ajutorul unei matrici singulare **A** trecem de la întregul spaţiu $\mathcal{R}_n$ la un subspaţiu al acestuia, $\mathcal{R}_m$, de dimensiuni mai mici. Dacă în acest subspaţiu se alege o bază din vectorii $\vec{e}_1, \vec{e}_2, ..., \vec{e}_m$ şi apoi aceasta se completează* cu vectori liniar independenţi din $\mathcal{R}_n$, $\vec{e}_{m+1}, ..., \vec{e}_n$, pînă la obţinerea unei baze a lui $\mathcal{R}_n$, atunci orice vector $\vec{x} \in \mathcal{R}_n$ se poate reprezenta sub forma

$$\vec{x} = (x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 + ... + x_m\vec{e}_m) + (x_{m+1}\vec{e}_{m+1} + ... + x_n\vec{e}_n) = \\ = \vec{x}_1 + \vec{x}_2 \qquad (5.28)$$

Vectorul $\vec{x}_1$ aparţine subspaţiului $\mathcal{R}_m$, vectorul $\vec{x}_2$ — subspaţiului $\mathcal{R}_{n-m}$, care are baza formată din vectorii $\vec{e}_{m+1}, ..., \vec{e}_n$. Deoarece descompunerea vectorului în raport cu vectorii bazei este unică, pentru fiecare vector $\vec{x}$ se determină în mod unic $\vec{x}_1 \in \mathcal{R}_m$ şi $\vec{x}_2 \in \mathcal{R}_{n-m}$. Vectorii $\vec{x}_1$ şi $\vec{x}_2$ sînt proiecţiile vectorului $\vec{x}$ pe subspaţiile $\mathcal{R}_m$ şi $\mathcal{R}_{n-m}$. Subspaţiul $\mathcal{R}_{n-m}$ se numeşte complement al subspaţiului $\mathcal{R}_m$. Subspaţiile $\mathcal{R}_m$ şi $\mathcal{R}_{n-m}$ sînt în mod evident reciproc complementare.

Matricea **A** transformă vectorii din spaţiul $\mathcal{R}_n$ în vectori din subspaţiul $\mathcal{R}_m$. În particular, ea transformă şi vectorii din subspaţiul $\mathcal{R}_m$. Dacă matricea **A** este astfel că orice vector $\vec{x}_1$ dintr-un subspaţiu oarecare $\mathcal{R}_m$ este transformat în el însuşi de această matrice, iar orice vector $\vec{x}_2$ din subspaţiul $\mathcal{R}_{n-m}$ (complementul lui $\mathcal{R}_m$) se transformă într-un vector nul, atunci o astfel de matrice se numeşte *matrice de proiecţie (proiector)* şi se notează de obicei cu simbolul **P**:

$$\mathbf{P}\vec{x}_1 = \vec{x}_1 \qquad (\vec{x}_1 \in \mathcal{R}_m), \\ \mathbf{P}\vec{x}_2 = 0 \qquad (\vec{x}_2 \in \mathcal{R}_{n-m}). \qquad (5.29)$$

Cînd acţionează asupra unui vector oarecare $\vec{x}$, matricea de proiecţie „taie" acea componentă a vectorului, care este situată în subspaţiul $\mathcal{R}_m$:

$$\mathbf{P}\vec{x} = \mathbf{P}(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) = \mathbf{P}\vec{x}_1 + \mathbf{P}\vec{x}_2 = \mathbf{P}\vec{x}_1 = \vec{x}_1.$$

---

* Autorii folosesc aici în mod tacit faptul că orice sistem de vectori liniar independenţi poate fi completat pînă la o bază. (*N.T.*)

La o acțiune repetată a aceleiași matrici rezultatul nu se va modifica:

$$\mathbf{P}(\mathbf{P}\vec{x}) = \mathbf{P}(\mathbf{P}\vec{x}_1) = \mathbf{P}\vec{x}_1 = \vec{x}_1,$$

astfel că matricea de proiecție este caracterizată de următoarea proprietate:

$$\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}. \tag{5.30}$$

Exemplu. Fie într-un spațiu baza $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_n$. Evident, matricea care proiectează pe primii m vectori ai bazei, adică, care lasă nenule în vectorii-coloană numai primele m coordonate, va avea în baza dată forma

$$\left\|\begin{array}{ccccc|ccc}
1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 & \cdots & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0
\end{array}\right\|$$

matricea unitate $\mathbf{E}$

matricea nulă $\mathbf{O}_{n-m}$

La transformarea bazei în spațiul $\mathcal{R}_n$, matricea $\mathbf{P}$ trece în $\mathbf{P}' = \mathbf{CPC}^{-1}$, unde $\mathbf{C}$ este o matrice nesingulară și $\mathbf{P}'$ nu are o formă atît de simplă ca $\mathbf{P}$. Totuși, pentru $\mathbf{P}'$ se păstrează proprietatea matricii de proiecție (5.30),

$$\mathbf{P}'^2 = (\mathbf{CPC}^{-1})(\mathbf{CPC}^{-1}) = \mathbf{CP}(\mathbf{C}^{-1}\mathbf{C})\,\mathbf{PC}^{-1} = \mathbf{C}(\mathbf{PP})\,\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{CPC}^{-1} = \mathbf{P}'.$$

6. Norma și produsul scalar într-un spațiu vectorial

Un spațiu vectorial $\mathcal{R}_n$ are multe trăsături comune cu spațiul tridimensional obișnuit pe care îl vom nota cu $\mathcal{R}_3$. Atît în $\mathcal{R}_3$ cît și în $\mathcal{R}_n$ sînt definite operațiile de adunare a vectorilor și de înmulțire a acestora cu un număr; există sisteme de vectori de bază în raport cu care poate fi descompus orice vector al spațiului; se definesc diferite transformări ale vectorilor reprezentate în tabele de coeficienți ale acestor transformări, adică matrici. Totuși, există și deosebiri: în spațiul obișnuit $\mathcal{R}_3$ putem

discuta despre lungimea vectorilor și despre unghiul dintre vectori, se pot compara modificările vectorilor ca lungime și orientare în cazul diferitelor transformări etc. În spațiul vectorial $\mathcal{R}_n$ noțiuni cum ar fi lungimea vectorului nu sînt definite. Analogia cu spațiul tridimensional obișnuit $\mathcal{R}_3$ sugerează faptul că, dacă acestea ar fi definite, în acest spațiu ar apărea o mulțime de aspecte interesante noi. Fiecare element, fie el vector sau matrice de transformare, va fi caracterizat mai complet și mai multilateral decît în spațiul inițial $\mathcal{R}_n$.

Să analizăm mai întîi noțiunea de lungime a vectorului. Prin lungime a vectorului $\vec{x}$ în spațiul $\mathcal{R}_3$ se înțelege un număr pozitiv x asociat acestui vector, care la înmulțirea vectorului cu orice număr α se înmulțește cu $|\alpha|$ și, în afară de aceasta, se bucură de încă o proprietate: dacă vectorul $\vec{x}$ este suma a doi vectori $\vec{y}$ și $\vec{z}$, atunci lungimea acestui vector nu trebuie să întreacă suma lungimilor componentelor vectorilor $\vec{y}$ și $\vec{z}$, adică $x \leqslant y + z$. Această proprietate rezultă din faptul că la adunarea vectorială în spațiul $\mathcal{R}_3$, vectorii componenți $\vec{y}$, $\vec{z}$ și vectorul sumă $\vec{x}$ formează un triunghi (fig. 1), iar într-un triunghi fiecare latură nu întrece suma celorlalte două.

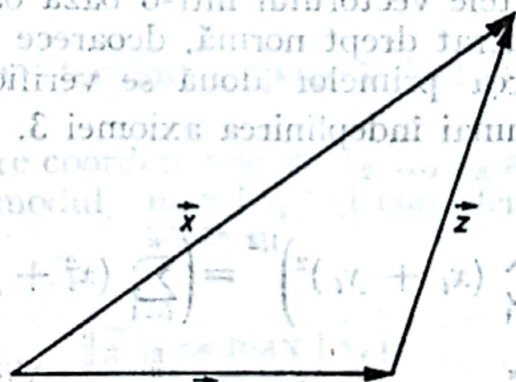


Fig. 1.

Pentru fiecare vector $\vec{x}$ dintr-un spațiu vectorial oarecare $\mathcal{R}_n$ introducem o mărime asemănătoare, pe care o vom numi *normă* a vectorului $\vec{x}$ (ulterior va deveni clar de ce nu folosim în acest caz noțiunea de „lungime").

Definiție. Numim normă* a vectorului $\vec{x}$ în spațiul liniar $\mathcal{R}_n$ un număr $\|\vec{x}\|$ asociat acestui vector care satisface următoarele condiții (axiome):

1. Pentru orice $\vec{x} \in \mathcal{R}_n$,

$$\|\vec{x}\| > 0, \text{ dacă } \vec{x} \neq 0 \text{ și } \|\vec{x}\| = 0, \text{ dacă } \vec{x} = 0, \qquad (6.1)$$

* Autorii se referă de aici înainte la spații vectoriale *reale*. Ei înțeleg de fapt prin normă o funcție $\| \; \| : \mathcal{R}_n \to \mathbf{R}$, $\mathbf{R}$ fiind corpul numerelor reale, care satisface axiomele 1–3. (*N.T.*)

2. Pentru orice $\vec{x} \in \mathcal{R}_n$ şi orice număr real α,

$$\|\alpha\vec{x}\| = \|\alpha\| \cdot \|\vec{x}\|; \tag{6.2}$$

3. Pentru $\vec{x}$, $\vec{y} \in \mathcal{R}_n$ oarecare,

$$\|\vec{x} + \vec{y}\| \leqslant \|\vec{x}\| + \|\vec{y}\|. \tag{6.3}$$

Un spaţiu liniar $\mathcal{R}_n$ în care este definită o normă a vectorilor se numeşte *spaţiu normat*.

Axiomele pe care le satisface norma nu definesc, evident, expresii concrete sau reguli cu ajutorul cărora norma să poată fi calculată. În general, acestea limitează numai regulile posibile de comparare a vectorilor cu numere. Vom da cîteva exemple de determinare a normei într-un spaţiu liniar $\mathcal{R}_n$, alegînd normele folosite cel mai frecvent.

1. Asociem fiecărui vector $\vec{x} \in \mathcal{R}_n$ numărul

$$\|\vec{x}\|_1 = \left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)^{1/2}, \tag{6.4}$$

unde x_i sînt coordonatele vectorului într-o bază oarecare fixată. Acest număr poate fi considerat drept normă, deoarece sînt îndeplinite axiomele 1—3. Îndeplinirea primelor două se verifică fără greutate. De aceea vom verifica numai îndeplinirea axiomei 3. Pentru doi vectori $\vec{x}$ şi $\vec{y}$ avem

$$\|\vec{x} + \vec{y}\|_1 = \left(\sum_{i=1}^{n} (x_i + y_i)^2\right)^{1/2} = \left(\sum_{i=1}^{n} (x_i^2 + y_i^2 + 2x_i y_i)\right)^{1/2} =$$

$$= \left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n} y_i^2 + 2\sum_{i=1}^{n} x_i y_i\right)^{1/2} =$$

$$= \left(\|\vec{x}\|_1^2 + \|\vec{y}\|_1^2 + 2\sum_{i=1}^{n} x_i y_i\right)^{1/2}.$$

Vom evalua acum suma $\sum_{i=1}^{n} x_i y_i$:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i \leqslant \left|\sum_{i=1}^{n} x_i y_i\right| \leqslant \sum_{i=1}^{n} |x_i||y_i|,$$

şi după cum se poate arăta (inegalitatea lui Cauchy-Buniakovski),

$$\sum_{i=1}^{n} |x_i||y_i| \leqslant \left[\sum_{i=1}^{n} |x_i|^2 \cdot \sum_{i=1}^{n} |y_i|^2\right]^{1/2} = \|\vec{x}\|_1 \cdot \|\vec{y}\|_1.$$

Folosind această evaluare ajungem la concluzia că

$$\|\vec{x}+\vec{y}\|_1 \leqslant (\|\vec{x}\|_1^2 + \|\vec{y}\|_1^2 + 2\|\vec{x}\|_1 \cdot \|\vec{y}\|_1)^{1/2} = \|\vec{x}\|_1 + \|\vec{y}\|_1,$$

adică axioma **3** este îndeplinită.

Norma $\|\vec{x}\|_1$ definită prin relația (6.4) poartă numele de *normă euclidiană.*

2. Asociem fiecărui vector $\vec{x} \in \mathcal{R}_n$ numărul

$$\|\vec{x}\|_2 = \sum_{i=1}^{n} |x_i|. \tag{6.5}$$

Acest număr poate fi de asemenea luat drept normă. Dacă cel puțin o coordonată a lui $\vec{x}$ este diferită de zero, atunci $\|\vec{x}\|_2 > 0$. Dacă $\vec{x}$ se înmulțește cu α, atunci, deoarece $|\alpha x_i| = |\alpha| \cdot |x_i|$, obținem $\|\alpha\vec{x}\|_2 = |\alpha| \cdot \|\vec{x}\|_2$. Pentru suma a doi vectori $\vec{x}$ și $\vec{y}$ avem:

$$\|\vec{x}+\vec{y}\|_2 = \sum_{i=1}^{n} |x_i + y_i| \leqslant \sum_{i=1}^{n} (|x_i| + |y_i|) = \|\vec{x}\|_2 + \|\vec{y}\|_2.$$

Norma (6.5) a vectorului $\vec{x}_2$ poartă deseori numele de *normă octaedrică.*

3. Alegem dintre coordonatele $x_1, x_2, \ldots, x_n$ ale fiecărui vector $\vec{x} \in \mathcal{R}_n$ pe cea maximă în modul, $\max\limits_{1 \leqslant i \leqslant n} |x_i|$, și considerăm acest număr drept normă a lui $\vec{x}$:

$$\|\vec{x}\|_3 = \max_{1 \leqslant i \leqslant n} |x_i|. \tag{6.6}$$

Îndeplinirea axiomelor **1** și **2** se verifică fără greutate. Pentru verificarea îndeplinirii axiomei **3** observăm că, dacă există două seturi de numere $x_1, x_2, \ldots, x_n$ și $y_1, y_2, \ldots, y_n$, atunci

$$\max_{1 \leqslant i \leqslant n} |x_i + y_i| \leqslant \max_{1 \leqslant i \leqslant n} |x_i| + \max_{1 \leqslant i \leqslant n} |y_i|,$$

astfel încît

$$\|\vec{x}+\vec{y}\|_3 \leqslant \|\vec{x}\|_3 + \|\vec{y}\|_3.$$

O astfel de normă se numește *normă cubică.*

În spațiul tridimensional obișnuit, în afară de faptul că fiecare vector se caracterizează printr-un număr — lungimea acestuia — există încă o caracteristică numerică, atribuită perechilor de vectori, și anume unghiul dintre doi vectori. Acest unghi este definit prin așa-numitul

produs scalar a doi vectori. Dacă x_1, y_1 şi z_1 sînt coordonatele unui vector $\vec{x}$ în sistemul de coordonate cartezian, iar x_2, y_2 şi z_2 — coordonatele celui de al doilea vector $\vec{y}$ în acelaşi sistem de coordonate, atunci produsul scalar între $\vec{x}$ şi $\vec{y}$ este numărul

$$x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \cdot \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \cdot \cos\alpha,$$

unde α este unghiul dintre cei doi vectori. Analizînd proprietăţile produsului scalar în $\mathcal{R}_3$ şi generalizînd asupra spaţiului $\mathcal{R}_n$ rezultatele obţinute, ajungem la următoarea definiţie.

Definiţie. Se numeşte produs scalar* al vectorilor $\vec{x}$, $\vec{y} \in \mathcal{R}_n$ numărul real, notat prin $(\vec{x}, \vec{y})$, care satisface următoarele condiţii (axiome):

1. $(\vec{x}, \vec{y}) = (\vec{y}, \vec{x})$;

2. $(\alpha\vec{x}, \vec{y}) = \alpha(\vec{x}, \vec{y})$ pentru orice α din corpul numerelor reale;

3. $(\vec{x} + \vec{y}, \vec{z}) = (\vec{x}, \vec{z}) + (\vec{y}, \vec{z})$ pentru oricare $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z} \in \mathcal{R}_n$;

4. $(\vec{x}, \vec{x}) \geqslant 0$, iar semnul egalităţii este îndeplinit numai dacă $\vec{x} = 0$.

Un spaţiu vectorial real $\mathcal{R}_n$ (în corpul numerelor reale) în care este definit produsul scalar, satisfăcînd axiomele **1—4**, se numeşte *spaţiu euclidian*. Operaţia de efectuare a produsului scalar dintre $\vec{x}$ şi $\vec{y}$ se numeşte înmulţire scalară a lui $\vec{x}$ cu $\vec{y}$.

Din axiomele **3, 2** şi **1** rezultă că expresia pentru produsul scalar trebuie să fie funcţie liniară atît de coordonatele primului cît şi de coordonatele celui de al doilea vector**. Această condiţie este satisfăcută numai de următoarea expresie***:

$$(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_{i,j=1}^{n} x_i g_{ij} y_j, \tag{6.7}$$

unde g_{ij} sînt coeficienţi numerici oarecare, care nu depind nici de x_i, nici de y_j şi care formează o matrice **G** simetrică (conform axiomei **1**). Axioma **4** cere să avem pentru orice vector $\vec{x} \neq 0$,

$$(\vec{x}, \vec{x}) = \sum_{i,j=1}^{n} x_i g_{ij} x_j > 0.$$

---

* Prin produs scalar autorii înţeleg de fapt o funcţie $(,): \mathcal{R}_n \times \mathcal{R}_n \to \mathbf{R}$, **R** fiind corpul numerelor reale, care satisface axiomele **1—4**. (*N.T.*)

** O astfel de funcţie se numeşte *biliniară*. (*N.T.*)

*** Fie $e_1, ..., e_n$ baza pe care am ales-o în $\mathcal{R}_n$. Notînd $g_{ij} = (e_i, e_j)$, obţinem din axiomele 1—3 că produsul scalar are într-adevăr forma dată de (6.7). (*N.T.*)

Dacă $\vec{x}$ și $\vec{y}$ sînt vectori-coloană, relația (6.7) arată că produsul scalar poate fi reprezentat sub forma

$$(\vec{x}, \vec{y}) = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\,\mathbf{G}\mathbf{Y} = \mathbf{Y}^{\mathrm{T}}\,\mathbf{G}\mathbf{X}. \tag{6.8}$$

Dacă vectorul $\vec{y}$ se obține printr-o transformare oarecare dată de matricea $\mathbf{A}$ dintr-un alt vector $\vec{z}$ (care poate aparține și altui spațiu), astfel că $\vec{y} = \mathbf{A}\vec{z}$ și

$$y_j = \sum_{k=1}^{m} a_{jk} z_k,$$

atunci, înlocuind această expresie a lui y_j în (6.7), obținem

$$(\vec{x}, \mathbf{A}\vec{z}) = \sum_{i,j=1}^{n} \sum_{k=1}^{m} x_i g_{ij} a_{jk} z_k.$$

Deoarece $g_{ij} = g_{ji}$ și $a_{jk} = (a^{\mathrm{T}})_{kj}$, această egalitate se poate transcrie astfel:

$$(\vec{x}, \mathbf{A}\vec{z}) = \sum_{k=1}^{m} \sum_{i,j=1}^{n} z_k\,(a^{\mathrm{T}})_{kj} g_{ji} x_i,$$

adică

$$(\vec{x}, \mathbf{A}\vec{z}) = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\,\mathbf{G}\mathbf{A}\mathbf{Z} = \mathbf{Z}^{\mathrm{T}}\,\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\,\mathbf{G}\mathbf{X}. \tag{6.9}$$

Conform acestei egalități, vectorii și matricile din expresia produsului scalar se pot permuta.

Exemplul 1. Fie $g_{ji} = 0$ pentru $i \neq j$ și $g_{ii} = 1$ pentru $i = 1, 2, \ldots, n$. Atunci produsul scalar este definit prin egalitatea

$$(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y} = \mathbf{Y}^{\mathrm{T}}\mathbf{X}. \tag{6.10}$$

Dacă $\vec{y} = \mathbf{A}\vec{z}$,

$$(\vec{x}, \mathbf{A}\vec{z}) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} x_i a_{ij} z_j = \sum_{j=1}^{m} \sum_{i=1}^{n} [(a^{\mathrm{T}})_{ji} x_i]\, z_j = (\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\vec{x}, \vec{z}). \tag{6.11}$$

sau

$$\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}\mathbf{Z} = \mathbf{Z}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{X}. \tag{6.12}$$

Exemplul 2. Fie $g_{ij} = 0$ pentru $i \neq j$ și $g_{ii} = g_i > 0$ pentru $i = 1, 2, \ldots, n$. În acest caz produsul scalar este definit prin egalitatea

$$(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_{i=1}^{n} g_i x_i y_i. \tag{6.13}$$

Definiție. Numărul pozitiv $x = (\vec{x}, \vec{x})^{1/2}$ se numește lungime a vectorului $\vec{x}$.

Acest număr satisface toate axiomele normei. Într-adevăr: *a*) $(\vec{x}, \vec{x})^{1/2} > 0$ cînd $x \neq 0$; *b*) $(\alpha\vec{x}, \alpha\vec{x})^{1/2} < |\alpha| (\vec{x}, \vec{x})^{1/2}$. Pentru verificarea celei de a treia axiome a normei vom demonstra mai întîi următoarea inegalitate, adevărată pentru orice pereche de vectori $\vec{x}$ și $\vec{y}$:

$$|(\vec{x}, \vec{y})| \leqslant \sqrt{(\vec{x}, \vec{x}) \cdot (\vec{y}, \vec{y})}. \tag{6.14}$$

Fie vectorul $\vec{z} = \vec{x} + \vec{y}$, unde α este un număr oarecare și să examinăm produsul scalar $(\vec{z}, \vec{z}) \geqslant 0$,

$$(\vec{z}, \vec{z}) = (\alpha\vec{x} + \vec{y}, \alpha\vec{x} + \vec{y}) = \alpha^2(\vec{x}, \vec{x}) + 2\alpha(\vec{x}, \vec{y}) + (\vec{y}, \vec{y}) \geqslant 0.$$

Această inegalitate este adevărată pentru orice α real. De aceea, după cum rezultă din teoria ecuațiilor pătratice, discriminantul părții din stînga inegalității trebuie să fie mai mic sau egal cu zero:

$$4(\vec{x}, \vec{y})^2 - 4(\vec{x}, \vec{x})(\vec{y}, \vec{y}) \leqslant 0, \text{ sau } (\vec{x}, \vec{y})^2 \leqslant (\vec{x}, \vec{x})(\vec{y}, \vec{y}), \tag{6.15}$$

ceea ce și demonstrează (6.14). Rezultă că

$$(\vec{x} + \vec{y}, \vec{x} + \vec{y})^{1/2} = (\vec{x}, \vec{x}) + (\vec{y}, \vec{y}) + 2(\vec{x}, \vec{y})^{1/2} \leqslant \Big[(\vec{x}, \vec{x}) + (\vec{y}, \vec{y}) + 2\sqrt{(\vec{x}, \vec{x})(\vec{y}, \vec{y})}\Big]^{1/2} = (\vec{x}, \vec{x})^{1/2} + (\vec{y}, \vec{y})^{1/2},$$

adică lungimea vectorului $\vec{x} + \vec{y}$ este mai mică decît suma lungimilor vectorilor $\vec{x}$ și $\vec{y}$.

Astfel, lungimea vectorului $\vec{x}$ este tocmai norma acestuia, adaptată produsului scalar. Noțiunea de normă este mult mai generală decît noțiunea de lungime, deoarece aceasta o include și pe ultima ca un caz particular. De exemplu, la definirea produsului scalar sub forma (6.10), norma este dată sub forma normei euclidiene.

Definiții. *1*. Un vector $\vec{x}$ a cărui lungime este egală cu 1 se numește vector unitar sau vector normat.

2. Doi vectori $\vec{x}$ și $\vec{y}$ al căror produs scalar este egal cu zero se numesc (reciproc) ortogonali.

Fie în spațiul $\mathcal{R}_n$ un sistem de m vectori $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_m$ reciproc ortogonali (doi cîte doi ortogonali). Vom arăta că acești vectori sînt liniar independenți. Dacă presupunem contrariul, înseamnă că se pot găsi niște numere α_i $(i = 1, 2, \ldots, m)$, nu toate nule, astfel ca

$$\alpha_1\vec{x}_1 + \alpha_2\vec{x}_2 + \ldots + \alpha_m\vec{x}_m = 0.$$

Deci

$$\sum_{i,j=1}^{m} \alpha_i \alpha_j \, (\vec{x}_i, \vec{x}_j) = 0^*. \tag{6.16}$$

Vectorii $\vec{x}_i$ sînt prin ipoteză ortogonali, astfel că $(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = 0$ pentru $i \neq j, i, j = 1, 2, ..., m$. De aceea (6.16) devine

$$\sum_{i=1}^{m} \alpha_i^2 \, (\vec{x}_i, \vec{x}_i) = 0. \tag{6.17}$$

Deoarece $(\vec{x}_i, \vec{x}_i) > 0$ cînd $\vec{x}_i \neq 0$ și $\alpha_i^2 \geqslant 0$, egalitatea (6.17) poate fi îndeplinită numai dacă toți $\alpha_i = 0$ $(i = 1, 2, ..., m)$, cu alte cuvinte vectorii $\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_m$ sînt liniar independenți.

Se poate arăta că în orice spațiu $\mathcal{R}_n$ există o bază formată din n vectori reciproc ortogonali. Dacă acești vectori sînt și normați, atunci o astfel de bază, $\vec{e}_1, \vec{e}_2, ..., \vec{e}_n$, se numește *ortonormată*:

$$(\vec{e}_i, \vec{e}_j) = 0 \quad (i \neq j),$$
$$(\vec{e}_i, \vec{e}_i) = 1 \quad (i = 1, 2, ..., n). \tag{6.18}$$

Să reprezentăm un vector $\vec{x}$ oarecare în această bază:

$$\vec{x} = x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 + ... + x_n\vec{e}_n,$$

și să înmulțim scalar $\vec{x}$ cu $\vec{e}_i$. Atunci, folosind succesiv axiomele 3 și 2 pentru produsul scalar și proprietățile (6.18) ale unei baze ortonormate, găsim

$$(\vec{e}_i, \vec{x}) = x_1(\vec{e}_i, \vec{e}_1) + x_2(\vec{e}_i, \vec{e}_2) + ... + x_n(\vec{e}_i, \vec{e}_n) = x_i.$$

Într-o bază ortonormată, fiecare coordonată x_i a vectorului $\vec{x}$ este produsul scalar dintre vectorul unitar al bazei $\vec{e}_i$ și vectorul $\vec{x}$.

Fie baza ortonormată $\vec{e}_1, \vec{e}_2, ..., \vec{e}_n$ în spațiul $\mathcal{R}_n$ și să efectuăm o transformare oarecare a acestei baze:

$$\begin{aligned}
\vec{e}'_1 &= c_{11}\vec{e}_1 + c_{12}\vec{e}_2 + ... + c_{1n}\vec{e}_n,\\
\vec{e}'_2 &= c_{21}\vec{e}_1 + c_{22}\vec{e}_2 + ... + c_{2n}\vec{e}_n,\\
&\vdots\\
\vec{e}'_n &= c_{n1}\vec{e}_1 + c_{n2}\vec{e}_2 + ... + c_{nn}\vec{e}_n,
\end{aligned} \tag{6.19}$$

---

* Adică $0 = (\vec{0}, \vec{0}) = (\alpha_1\vec{x}_1 + ... + \alpha_m\vec{x}_m, \alpha_1\vec{x}_1 + ... + \alpha_m\vec{x}_m) = \Sigma\alpha_i\alpha_j(\vec{x}_i, \vec{x}_j)$, conform axiomelor 1–3. (*N.T.*)

sau

$$\mathscr{E}' = \mathscr{E}\mathbf{C}^{\mathrm{T}}. \tag{6.20}$$

Dacă fiecare vector $\vec{e}_i'$ al bazei noi se înmulţeşte cu un vector oarecare $\vec{e}_j'$ al aceleiaşi baze, atunci folosind din nou axiomele 3 şi 2 ale produsului scalar şi proprietăţile (6.18) ale bazei iniţiale, obţinem

$$(\vec{e}_i', \vec{e}_j') = \sum_{k=1}^{n} c_{ik}c_{jk}. \tag{6.21}$$

Punem condiţia ca noua bază să fie de asemenea ortonormată:

$$(\vec{e}_i, \vec{e}_j) = 0 \text{ pentru } i \neq j \text{ şi } (\vec{e}_i, \vec{e}_i) = 1 \text{ pentru toţi } i.$$

Relaţiile (6.21) arată că în acest caz elementele c_{ik} ale matricii de transformare **C** trebuie să satisfacă următoarele egalităţi:

$$\sum_{k=1}^{n} c_{ik}c_{jk} = \begin{cases} 1, & i = j;\ i = 1, 2, \ldots, n, \\ 0, & i \neq j;\ i, j = 1, 2, \ldots, n, \end{cases} \tag{6.22}$$

care se numesc relaţii de ortogonalitate pentru elementele matricii **C**. Deoarece un element c_{jk} al matricii **C** este în acelaşi timp element $(c^{\mathrm{T}})_{kj}$ al matricii $\mathbf{C}^{\mathrm{T}}$, relaţia (6.22) se poate transcrie astfel:

$$\mathbf{C}\mathbf{C}^{\mathrm{T}} = \mathbf{E}. \tag{6.23}$$

Matricile **C** care satisfac relaţia (6.23) se numesc *ortogonale*, iar transformările care se pot efectua cu ajutorul lor *transformări ortogonale*. Aceste matrici sînt nesingulare, deoarece $\det(\mathbf{C}\mathbf{C}^{\mathrm{T}}) = \det\mathbf{C}\cdot\det\mathbf{C}^{\mathrm{T}} = (\det \mathbf{C})^2 = \det \mathbf{E} > 0$. Din relaţia (6.23) rezultă de asemenea că şi $\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\cdot\mathbf{C} = \mathbf{E}$. Într-adevăr, dacă înmulţim (6.23) la stînga cu $(\mathbf{C}^{\mathrm{T}})^{-1}$, $\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{C}\mathbf{C}^{\mathrm{T}} = \mathbf{C}^{\mathrm{T}}$, apoi la dreapta cu $(\mathbf{C}^{\mathrm{T}})^{-1}$, obţinem $\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{C} = \mathbf{E}$. Prin urmare, matricea $\mathbf{C}^{\mathrm{T}}$ este inversa matricii **C**, $\mathbf{C}^{\mathrm{T}} = \mathbf{C}^{-1}$.

Într-o bază oarecare $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \ldots, \vec{g}_n$ produsul scalar se poate scrie astfel:

$$(\vec{x}, \vec{y}) = (x_1\vec{g}_1 + x_2\vec{g}_2 + \ldots + x_n\vec{g}_n,\ y_1\vec{g}_1 + y_2\vec{g}_2 + \ldots + y_n\vec{g}_n) =$$

$$= \sum_{i,j=1}^{n} x_i y_j (g_i, g_j) = \sum_{i,j=1}^{n} x_i g_{ij} y_j,$$

unde $g_{ij} = (\vec{g}_i, \vec{g}_j) = (\vec{g}_j, \vec{g}_i) = g_{ji}$ (vezi (6.7)). Dacă baza este ortogonală şi normată, atunci $(\vec{e}_i, \vec{e}_j) = 0$ pentru $i \neq j$ şi $(\vec{e}_i, \vec{e}_i) = 1$, astfel că, în această bază,

$$(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i,$$

ceea ce coincide cu (6.6). Matricea **G**, cu elementele g_{ij}, se numește *matrice metrică*. Această matrice este simetrică și, într-o bază ortonormată, se reduce la matricea unitate.

BIBLIOGRAFIE

1. BELLMAN R., *Vvedenie v teoriiu matriț*, Nauka, Moskva, 1969.
2. BOREVICI Z.I., *Opredeliteli i matrițî*, Nauka, Moskva, 1970.
3. GANTMACHER F.R., *Teoriia matriț*, Nauka, Moskva, 1967.
4. GELFAND I.M., *Lekții po lineinoi alghebre*, Nauka, Moskva, 1966 (vezi și ediția în limba română, Ed. Tehnică, București, 1953).
5. GOLOVINA L.I., *Lineinaia alghebra i nekotorîe eio prilojeniia*, Nauka, Moskva, 1971.
6. MARKUS M., MINK H., *Obzor po teorii matriț i matricinîh neravenstv*, Nauka, Moskva, 1972.
7. ȘILOV G.E., *Matematiceskii analiz. Konecinomernîe lineinîe prostranstva*, Nauka, Moskva, 1969.

Capitolul 2

SISTEME DE ECUAŢII LINIARE ŞI METODE DE REZOLVARE A ACESTORA

1. Sisteme de ecuaţii liniare. Clasificarea lor

În capitolul 1 au fost examinate transformările vectorilor dintr-un spaţiu liniar $\mathcal{R}_n$ în vectori din acelaşi sau dintr-un alt spaţiu $\mathcal{R}_m$, efectuate prin matrici ale căror elemente sînt numere reale

$$\mathbf{AX} = \mathbf{X}',$$

unde $\mathbf{X} \in \mathcal{R}_n$, iar $\mathbf{X}' \in \mathcal{R}_m$; $\mathbf{A}$ este o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $m \times n$. Totodată, dîndu-se vectorul $\mathbf{X} \in \mathcal{R}_n$ şi matricea transformării $\mathbf{A}$, s-a cerut să se determine vectorul $\mathbf{X}'$.

O mare importanţă practică o are problema inversă, cînd fiind date transformarea $\mathbf{A}$ şi vectorul $\mathbf{X}'$ se cere să se determine vectorul $\mathbf{X}$. În capitolul de faţă ne vom ocupa de rezolvarea acestei probleme.

De obicei, la formularea problemei inverse se folosesc următoarele notaţii şi terminologie. Vectorul-coloană $\mathbf{X}$ se notează cu $\mathbf{X}$ şi se numeşte vector al necunoscutelor, iar componentele lui, x_j, necunoscute. Vectorul-coloană $\mathbf{X}'$ se numeşte termen liber sau vector-coloană al termenilor liberi şi se notează cu $\mathbf{Y}$, iar componentele lui cu y_i. Matricea $\mathbf{A}$ se numeşte matrice a coeficienţilor, iar elementele a_{ij} — coeficienţii sistemului.

Sistemul de ecuaţii

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y}, \tag{1.1}$$

sau

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \ldots + a_{1n}x_n = y_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \ldots + a_{2n}x_n = y_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \ldots + a_{mn}x_n = y_m \end{cases} \tag{1.2}$$

în raport cu necunoscutele x_j $(j = 1, 2, \ldots, n)$, se numeşte sistem *de ecuaţii liniare* sau *sistem algebric liniar*. Dacă termenul liber este egal cu vectorul nul, $y_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$, atunci sistemul se numeşte *omogen*, iar dacă $y_i \neq 0$ — sistem *neomogen*. Cu alte cuvinte, sistemele

se împart în omogene și neomogene, în funcție de natura termenului liber.

Forma matricii coeficienților **A** determină următoarea clasificare a sistemelor:

I. Numărul de ecuații, m, este egal cu numărul de necunoscute, n; rangul matricii **A** este egal cu acest număr, adică matricea **A** este pătrată și nesingulară. Sistemul de ecuații se numește în acest caz *determinat*.

II. Numărul de ecuații, m, este mai mare decît numărul de necunoscute, n; rangul matricii **A** este egal cu numărul de necunoscute, $\rho(\mathbf{A})=n$. Sistemul de ecuații se numește *supradeterminat*.

III. Numărul de ecuații, m, este mai mic decît numărul de necunoscute, n; rangul matricii coeficienților este egal cu numărul de ecuații, $\rho(\mathbf{A}) = m$. Un astfel de sistem se numește *subdeterminat*.

IV. Rangul matricii **A** a coeficienților este mai mic decît numărul de ecuații și numărul de necunoscute, $\rho(\mathbf{A}) < m, n$. Sistemul algebric liniar este *compatibil* dacă are cel puțin o soluție și *incompatibil* dacă nu are nici una.

Teoria matricilor se dovedește a fi foarte utilă în rezolvarea problemei compatibilității unui sistem. Prin acțiunea matricii **A** asupra unui vector oarecare $\mathbf{X}\in \mathcal{R}_n$, acesta se transferă într-un vector din spațiul $\mathcal{R}_m$ sau dintr-un subspațiu al acestuia, $\mathcal{R}_k(k < m)$, dacă $\rho(\mathbf{A}) < m$:

$$\mathbf{Y}' = \mathbf{AX} \ (\mathbf{Y}'\in \mathcal{R}_k; \ \ k < m). \tag{1.3}$$

Dacă sistemul este compatibil, adică dacă există o soluție $\mathbf{X}_0$ a acestuia, înseamnă că se poate găsi un vector $\mathbf{X}_0\in \mathcal{R}_n$, care sub acțiunea lui **A** trece în **Y**. Dar dacă toți vectorii $\mathbf{Y}' = \mathbf{AX}\in \mathcal{R}_k(k < m)$, deducem că vectorul **Y** trebuie să aparțină de asemenea spațiului $\mathcal{R}_k$. După cum s-a arătat în capitolul 1, fiecărui $\mathbf{X}\in \mathcal{R}_n$ îi corespunde în $\mathcal{R}_k$ un vector determinat $\mathbf{Y}'$ și, reciproc, fiecărui $\mathbf{Y}'\in \mathcal{R}_k$ îi corespunde cel puțin un $\mathbf{X}\in \mathcal{R}_n$. Deci, fiecărui termen liber dat $\mathbf{Y}\in \mathcal{R}_k$ îi corespunde cel puțin un vector $\mathbf{X}\in \mathcal{R}_n$.

Să lămurim ce reprezintă spațiul $\mathcal{R}_k$. Pentru aceasta scriem matricea **A** sub formă de vector-linie, $(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_n)$, în care fiecare element este un vector-coloană $\mathbf{A}_j$ al matricii **A**:

$$\mathbf{A} = (\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_n), \quad \mathbf{A}_j = \begin{Vmatrix} a_{1j} \\ a_{2j} \\ \vdots \\ a_{mj} \end{Vmatrix}. \tag{1.4}$$

Înmulțind **A** cu **X** obținem

$$\mathbf{Y}' = x_1\mathbf{A}_1 + x_2\mathbf{A}_2 + \ldots + x_n\mathbf{A}_n, \tag{1.5}$$

astfel încît $\mathbf{Y}'$ este o combinație liniară de coloane ale matricii **A**. Prin urmare, $\mathcal{R}_k$ este acel spațiu care poate fi construit din vectorii $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_n$,

sau, cu alte cuvinte, este generat de aceşti vectori. Dacă sistemul este compatibil, atunci termenul liber **Y** se exprimă de asemenea printr-o combinaţie liniară de vectori-coloană ai matricii **A**. Aceasta înseamnă că dacă la matricea **A** se adaugă încă o coloană **Y**, astfel încît să se obţină matricea **A′** de dimensiuni $m \times (n+1)$, numită matrice *extinsă* a sistemului de ecuaţii liniare, atunci este îndeplinită *teorema lui Kronecker-Capelli*. Pentru ca sistemul de ecuaţii liniare cu matricea **A** a coeficienţilor să fie compatibil, este necesar şi suficient ca rangul matricii extinse **A′** să fie egal cu rangul matricii **A**:

$$\rho(\mathbf{A}') = \rho(\mathbf{A}).$$

Folosind această teoremă se pot deduce următoarele concluzii asupra compatibilităţii diferitelor tipuri de sisteme enumerate mai sus şi asupra soluţiilor acestor sisteme:

1. *Un sistem determinat este întotdeauna compatibil.* Adăugînd un vector-coloană **X** la o matrice nesingulară **A** a unui sistem definit, rangul acesteia nu se modifică, ea trecînd în matrice de dimensiuni $n \times (n+1)$, al cărei minor de ordinul n (format din elementele din n linii şi din primele n coloane) este diferit de zero. Sistemul $\mathbf{AX} = \mathbf{Y}$ se poate înmulţi la stînga cu $\mathbf{A}^{-1}$, folosind faptul că matricea coeficienţilor este nesingulară:

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{Y}. \tag{1.6}$$

Egalitatea (1.6) exprimă vectorul necunoscutelor prin vectorul cunoscut **Y** şi prin matricea cunoscută $\mathbf{A}^{-1}$, obţinută prin inversarea lui **A**. Această egalitate este o expresie evidentă pentru rezolvarea unui sistem determinat. Aşa cum s-a arătat în paragraful 1, capitolul 1, matricea inversă este unică şi de aceea va fi unică şi soluţia sistemului determinat. Pentru un sistem omogen $\mathbf{Y} = 0$, avem $\mathbf{X} = 0$, adică un sistem de ecuaţii liniare determinat şi omogen are numai soluţia *banală* şi anume toate necunoscutele sînt nule.

Pentru un sistem neomogen $\mathbf{Y} \neq 0$ şi de aceea cel puţin o necunoscută este diferită de zero. Să scriem expresia pentru necunoscute într-o formă mai explicită:

$$x_j = \sum_{i=1}^{n} (a^{-1})_{ji} y_i \quad (j = 1, 2, \ldots, n), \tag{1.7}$$

unde $(a^{-1})_{ji}$ este element al matricii inverse $\mathbf{A}^{-1}$. Conform relaţiei (2.14), cap. 1,

$$(a^{-1})_{ji} = \frac{1}{\det \mathbf{A}} \mathbf{A}_{ij} = (-1)^{i+j} \frac{\det \mathbf{A}_{ij}}{\det \mathbf{A}},$$

unde A_{ij} este complementul algebric al elementului a_{ij} din determinantul matricii $\mathbf{A}$; $\mathbf{A}_{ij}$ este matricea care se obține din $\mathbf{A}$ prin eliminarea liniei i și a coloanei j. Înlocuind această expresie în (1.7), găsim

$$x_j = \frac{1}{\det\mathbf{A}} \sum_{i=1}^{n} A_{ij} y_i = \frac{1}{\det\mathbf{A}} \sum_{i=1}^{n} y_i A_{ij} = \frac{\det\hat{\mathbf{A}}_j}{\det\mathbf{A}}, \quad (1.8)$$

$$(j = 1, 2, \ldots, n)$$

unde prin $\det\hat{\mathbf{A}}_j$ notăm determinantul matricii $\hat{\mathbf{A}}_j$ care se obține din $\mathbf{A}$ prin înlocuirea coloanei j a acesteia, $\mathbf{A}_j$, cu vectorul-coloană $\mathbf{Y}$ al termenilor liberi:

$$\hat{\mathbf{A}}_j = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1,j-1} & y_1 & a_{1,j+1} & \ldots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2,j-1} & y_2 & a_{2,j+1} & \ldots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \ldots & a_{n,j-1} & y_n & a_{n,j+1} & \ldots & a_{nn} \end{Vmatrix}. \quad (1.9)$$

Formulele (1.8) care exprimă necunoscutele ca raport a doi determinanți de ordinul n, se numesc formulele lui Cramer. În cazul unor determinanți de ordin mai mare, folosirea practică a acestor formule este puțin utilă, deoarece în acest caz este necesar să se calculeze un determinant de ordinul $(n+1)$. Pe de altă parte, datorită caracterului lor intuitiv, formulele lui Cramer sînt foarte utile pentru clarificarea structurii generale a soluțiilor.

2. *În general, un sistem supradeterminat nu este compatibil.* Vom lămuri ulterior ce se înțelege de obicei prin soluția acestuia.

3. *Un sistem subdeterminat, ca și un sistem determinat, este întotdeauna compatibil.* În acest caz adăugarea coloanei $\mathbf{Y}$ la matricea $\mathbf{A}$ nu modifică rangul acesteia, $\rho(\mathbf{A}') = \rho(\mathbf{A}) = m$. Matricea $\mathbf{A}$ are un minor de ordinul m diferit de zero. Presupunem că acest minor corespunde matricii formate din elementele primelor m coloane ale matricii $\mathbf{A}$. Să notăm această matrice cu $\mathbf{A}_m$, iar matricea formată din celelalte $n-m$ coloane, cu $\mathbf{A}_{n-m}$. În final, matricea $\mathbf{A}$ va avea următoarea structură bloc:

$$\mathbf{A} = \left[\, \mathbf{A}_m \,\middle|\, \mathbf{A}_{n-m} \,\right]. \quad (1.10)$$

Să descompunem vectorul necunoscutelor în doi subvectori, corespunzători acestei structuri a matricii $\mathbf{A}$:

$$\mathbf{X} = \begin{Vmatrix} \mathbf{X}_m \\ \mathbf{X}_{n-m} \end{Vmatrix}, \quad (1.11)$$

unde $\mathbf{X}_m$ este vectorul-coloană format din necunoscutele $x_1, x_2, \ldots, x_m$, iar $\mathbf{X}_{n-m}$ este vectorul-coloană format din necunoscutele $x_{m+1}, x_{m+2}, \ldots, x_n$.

Printr-o astfel de descompunere şi folosind regulile înmulţirii matriciale, sistemul algebric liniar (1.1) poate fi scris sub forma

$$\mathbf{A}_m\mathbf{X}_m + \mathbf{A}_{n-m}\mathbf{X}_{n-m} = \mathbf{Y}. \quad (1.12)$$

Trecînd vectorul $\mathbf{A}_{n-m}\mathbf{X}_{n-m}$ în partea dreaptă şi înmulţind la stînga egalitatea obţinută cu $\mathbf{A}_m^{-1}$ (prin convenţie, $\mathbf{A}_m$ este nesingulară), ajungem la expresia finală

$$\mathbf{X}_m = \mathbf{A}_m^{-1}(\mathbf{Y}-\mathbf{A}_{n-m}\mathbf{X}_{n-m}) = \mathbf{A}_m^{-1}\mathbf{Y} - \mathbf{A}_m^{-1}\mathbf{A}_{n-m}\mathbf{X}_{n-m}. \quad (1.13)$$

Această expresie arată că în cazul unui sistem subdeterminat în care numărul de ecuaţii, m, este mai mic decît numărul de necunoscute, n, iar rangul matricii $\mathbf{A}$ este egal cu m, m necunoscute oarecare pentru care minorul corespunzător al matricii $\mathbf{A}$ are ordinul m, se pot exprima în mod unic prin restul de $n-m$ necunoscute. Dînd celor $n-m$ necunoscute valori arbitrare fixe obţinem valorile corespunzătoare pentru necunoscutele $x_1, x_2, ..., x_m$. Sistemul subdeterminat are un număr infinit de soluţii din care se pot alege întotdeauna l soluţii liniar independente $\mathbf{X}^{(k)}(k = 1, 2, ..., l)$, unde $l = n-m$, cînd $\mathbf{Y} = 0$, şi $l = n-m+1$ soluţii cînd $\mathbf{Y} \neq 0$.

Orice combinaţie liniară de aceste soluţii $\mathbf{X}^{(k)}$,

$$\mathbf{X} = \sum_{k=1}^{l} c_k\mathbf{X}^{(k)},$$

este, evident, tot o soluţie (cu condiţia ca $\sum_k c_k = 1$ pentru un sistem neomogen).

4. *Un sistem pentru care* $\rho(\mathbf{A}) < n$, *m poate fi atît compatibil, cît şi incompatibil.* Vom discuta mai tîrziu despre soluţiile acestor sisteme.

Exemplul 1. Să se determine soluţiile sistemului ($m = n$, cazurile 1 sau 4)

$$\begin{aligned} 5x_1 + 2x_2 + x_3 &= 6,\\ 4x_1 + 3x_2 - x_3 &= 2,\\ x_1 - x_2 + x_3 &= -2. \end{aligned}$$

Matricea coeficienţilor sistemului şi termenul liber au forma

$$\mathbf{A} = \begin{Vmatrix} 5 & 2 & 1\\ 4 & 3 & -1\\ 1 & -1 & 1 \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{Y} = \begin{Vmatrix} 6\\ 2\\ -2 \end{Vmatrix},$$

Întrucît $\det\mathbf{A} = -7$, matricea $\mathbf{A}$ este nesingulară,

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{Vmatrix} -2/7 & 3/7 & 5/7\\ 5/7 & -4/7 & -9/7\\ 1 & -1 & -1 \end{Vmatrix};$$

şi sistemul are o soluţie unică

$$X = \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Vmatrix} = A^{-1}Y = \begin{Vmatrix} -2/7 & 3/7 & 5/7 \\ 5/7 & -4/7 & -9/7 \\ 1 & -1 & -1 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} 6 \\ 2 \\ -2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -16/7 \\ 40/7 \\ 6 \end{Vmatrix}.$$

Dacă $Y = 0$, sistemul ar fi avut numai soluţia banală.

Exemplul 2. Fie sistemul de ecuaţii ($m > n$, cazul 2)

$$x_1 + 2x_2 = 1, \quad x_1 + 3x_2 = 4, \quad 2x_1 - x_2 = 6, \quad 5x_1 + 5x_2 = 2.$$

Se cere să se determine dacă sistemul este compatibil. Să scriem matricea coeficienţilor A şi matricea extinsă A':

$$A = \begin{Vmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 3 \\ 2 & -1 \\ 5 & 1 \end{Vmatrix}, \quad A' = \begin{Vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 1 & 3 & 4 \\ 2 & -1 & 6 \\ 5 & 1 & 2 \end{Vmatrix}.$$

Folosind metoda determinării rangului, expusă în § 4, cap. 1, obţinem $\rho(A') = 3$. Deci rangul matricii extinse este mai mare decît rangul matricii coeficienţilor, ceea ce arată că sistemul este incompatibil.

Exemplul 3. Să se determine soluţia sistemului ($m < n$, cazul 3)

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + 2x_3 + 5x_4 &= 4, \\ 2x_1 + 3x_2 - x_3 + x_4 &= 1. \end{aligned}$$

Rangul matricii coeficienţilor,

$$A = \begin{Vmatrix} 1 & 1 & 2 & 5 \\ 2 & 3 & -1 & 1 \end{Vmatrix},$$

este egal cu 2 (vezi ex. 2). Să separăm din matricea A o matrice A_2 al cărei determinant este diferit de zero. De exemplu, să alegem matricea compusă din primele două coloane, iar termenii cu necunoscutele x_3 şi x_4 să-i trecem în partea dreaptă. După aceste operaţii obţinem sistemul

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &= 4 - 2x_3 - 5x_4, \\ 2x_1 + 3x_2 &= 1 + x_3 - x_4. \end{aligned}$$

Folosind notaţiile din teoria generală a acestor sisteme putem scrie

$$Y = \begin{Vmatrix} 4 \\ 1 \end{Vmatrix}, \quad A_m = \begin{Vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 3 \end{Vmatrix}, \quad A_{n-m} = \begin{Vmatrix} 2 & 5 \\ -1 & 1 \end{Vmatrix}, \quad X_m = \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \end{Vmatrix}, \quad X_{n-m} = \begin{Vmatrix} x_3 \\ x_4 \end{Vmatrix}$$

şi

$$A_m^{-1} = \begin{Vmatrix} 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{Vmatrix}.$$

În consecinţă,

$$X_m = \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \end{Vmatrix} = A_m^{-1}(Y - A_{n-m}X_{n-m}) = \begin{Vmatrix} 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \left(\begin{Vmatrix} 4 \\ 1 \end{Vmatrix} - \begin{Vmatrix} 2 & 5 \\ -1 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} x_3 \\ x_4 \end{Vmatrix} \right) =$$

$$= \begin{Vmatrix} 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 4 - 2x_3 - 5x_4 \\ 1 + x_3 - x_4 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 11 - 7x_3 - 14x_4 \\ -7 + 5x_3 + 9x_4 \end{Vmatrix}.$$

Se pot alege trei soluţii independente $(\mathbf{Y} \neq 0)$, de exemplu, considerînd $x_3 = 1$, $x_4 = 0$; $x_3 = 0$, $x_4 = 1$ şi $x_3 = x_4 = 0$:

$$\mathbf{X}^{(1)} = \begin{Vmatrix} 4 \\ -2 \\ 1 \\ 0 \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{X}^{(2)} = \begin{Vmatrix} -3 \\ 2 \\ 0 \\ 1 \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{X}^{(3)} = \begin{Vmatrix} 11 \\ -7 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix}.$$

Orice altă soluţie se poate scrie ca o combinaţie liniară de aceste trei soluţii avînd coeficienţi c_1, c_2 şi c_3 arbitrari, care satisfac relaţia $c_1 + c_2 + c_3 = 1$.

Sisteme subdeterminate

După examinarea acestor exemple, putem continua studiul sistemelor algebrice liniare şi al soluţiilor lor. Ne reîntoarcem la sistemele subdeterminate. Matricea **A** a coeficienţilor, de dimensiuni $m \times n$ $(m < n)$ şi rangul m, a unui astfel de sistem, transformă vectorii **X** din spaţiul n-dimensional $\mathcal{R}_n$ în vectori $\mathbf{Y}'$ din spaţiul m-dimensional $\mathcal{R}_m$. Pe de altă parte, orice matrice $\mathbf{C}^T$ de dimensiuni $n \times m$ transformă vectorii $\mathbf{Y}' \in \mathcal{R}_m$ în vectori $\mathbf{X} \in \mathcal{R}_n$. În cazul unui $\mathbf{Y}'$ dat şi al unor matrici $\mathbf{C}^T$ diferite, se obţin diferiţi vectori **X**. Alegem o astfel de matrice $\mathbf{C}^T$ de rangul m care să transforme un vector oarecare $\mathbf{Y}' \in \mathcal{R}_m$ într-una din soluţiile independente $\mathbf{X}^{(k)}$ ale sistemului subdeterminat studiat.

Avem

$$\mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{C}^T\mathbf{Y}', \tag{1.14}$$

$$\mathbf{A}\mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{Y} \tag{1.15}$$

şi, substituind prima dintre aceste egalităţi în cea de a doua, obţinem

$$\mathbf{A}\mathbf{C}^T\mathbf{Y}' = \mathbf{Y}. \tag{1.16}$$

Matricea $\mathbf{AC}^T$ este o matrice pătrată de ordinul m. Se poate arăta că datorită arbitrarului în alegerea matricii $\mathbf{C}^T$, o putem face întotdeauna nesingulară. Vom aborda totuşi altfel problema: *presupunem* că matricea este nesingulară. Există atunci inversa, $(\mathbf{AC}^T)^{-1}$, cu care înmulţindu-l pe **Y** ajungem la egalitatea

$$\mathbf{Y}' = (\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{Y},$$

sau, amintindu-ne că $\mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{C}^T\mathbf{Y}'$ şi înmulţind la stînga această egalitate cu $\mathbf{C}^T$, avem

$$\mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{Y}. \tag{1.17}$$

Dacă se înlocuiește această soluție în sistemul de ecuații inițial, obținem

$$\mathbf{AX}^{(k)} = \mathbf{AC}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{Y} = \mathbf{Y}, \tag{1.18}$$

cu alte cuvinte în cazul unei matrici oarecare $\mathbf{C}^T$ care satisface numai condiția de nesingularitate a matricii $\mathbf{AC}^T$, vectorul $\mathbf{X}^{(k)}$ care se determină din egalitatea (1.17) este o soluție a acestui sistem. Rezultatul obținut arată că presupunerea existenței matricii inverse a matricii $\mathbf{AC}^T$ nu duce la contradicții.

Să clarificăm unele proprietăți ale expresiei obținute (1.17):

a) Matricea $\mathbf{B} = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}$ cu ajutorul căreia se obține soluția pentru un termen liber $\mathbf{Y}$ dă, la înmulțirea la stînga cu $\mathbf{A}$, matricea unitate în spațiul $\mathcal{R}_m$:

$$\mathbf{AB} = \mathbf{AC}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1} = \mathbf{E}_m.$$

b) Prin înmulțirea la dreapta a matricii $\mathbf{B}$ cu matricea $\mathbf{A}$ se obține proiectorul $\mathbf{P}_C$ din spațiul $\mathcal{R}_n$ pe un subspațiu oarecare $\mathcal{R}(\mathbf{P}_C)$. Într-adevăr,

$$\mathbf{P}_C = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{A},$$

$$\mathbf{P}_C^2 = \mathbf{P}_C\mathbf{P}_C = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\underbrace{\mathbf{AC}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}}_{\mathbf{E}_m}\mathbf{A} = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{P}_C. \tag{1.19}$$

Prin acțiunea lui $\mathbf{P}_C$ asupra *oricărei* soluții (1.15), obținem

$$\mathbf{P}_C\mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\underbrace{\mathbf{AX}^{(k)}}_{\mathbf{Y}} = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{Y} = \mathbf{X}_{(C)},$$

unde, după cum rezultă din (1.17), $\mathbf{X}_{(C)}$ este tot o soluție a sistemului (1.15). În același timp, $\mathbf{P}_C\mathbf{X}^{(k)}$ nu se poate anula deoarece atunci s-ar îndeplini egalitatea $0 = \mathbf{P}_C\mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{X}^{(k)}$, care înmulțită la stînga cu $\mathbf{A}$, ar da

$$0 = \mathbf{AC}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{X}^{(k)},$$

adică $\mathbf{X}^{(k)}$ ar fi un vector nul. Dacă, pe de altă parte, $\mathbf{X}_0^k$ este o soluție a sistemului omogen de ecuații, atunci

$$\mathbf{P}_C\mathbf{X}_0^{(k)} = \mathbf{C}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\underbrace{\mathbf{AX}^{(k)}}_{0} = 0. \tag{1.20}$$

Orice vector $\mathbf{X}$ din spațiul $\mathcal{R}_n$ se transformă printr-o matrice $\mathbf{E}_n - \mathbf{P}_C$ în vectorul $\mathbf{X}_0$, care este o soluție a sistemului omogen:

$$\mathbf{AX}_0 = \mathbf{A}(\mathbf{E}_n - \mathbf{P}_C)\mathbf{X} = [\mathbf{A} - \mathbf{AC}^T(\mathbf{AC}^T)^{-1}\mathbf{A}]\mathbf{X} = (\mathbf{A} - \mathbf{A})\mathbf{X} = 0. \tag{1.21}$$

În acest fel, matricea $O_C = \mathbf{E}_n - \mathbf{P}_C$ separă în spațiul $\mathcal{R}_n$ un subspațiu $\mathcal{R}_{n-m}$ format din vectorii $\mathbf{X}_0$, care sînt soluții ale sistemului omogen $\mathbf{AX}_0 = 0$. Folosind expresia pentru matricea $\mathbf{P}_C$ se poate verifica ușor că pentru două matrici $\mathbf{C}_1^T$ și $\mathbf{C}_2^T$ pentru care $\mathbf{AC}_1^T$ și $\mathbf{AC}_2^T$ sînt nesingulare, sînt valabile egalitățile

$$O_{C1}O_{C2} = O_{C2}, \quad O_{C2}O_{C1} = O_{C1}, \tag{1.22}$$

astfel că nici un vector $\mathbf{X}_0$ din subspațiul $\mathcal{R}_{n-m}$ separat de matricea O_{C2} nu se modifică prin acțiunea lui O_{C1}, și la fel pentru subspațiul $\mathcal{R}_{n-m}$ separat de matricea O_{C2}. Prin urmare, aceste subspații coincid.

c) Dacă $\mathbf{C}^T = \mathbf{A}^T$, atunci, așa cum s-a arătat în capitolul 1, matricea $\mathbf{AA}^T$ este nesingulară. Datorită unei astfel de alegeri a lui $\mathbf{C}^T$, matricea

$$\mathbf{B}_A = \mathbf{A}^T(\mathbf{AA}^T)^{-1} \tag{1.23}$$

are proprietățile:

$$\begin{aligned} \mathbf{AB}_A\mathbf{A} &= \mathbf{A}, \quad \mathbf{AB}_A = \mathbf{B}_A^T\mathbf{A}^T, \\ \mathbf{B}_A\mathbf{AB}_A &= \mathbf{B}_A, \quad \mathbf{B}_A\mathbf{A} = \mathbf{A}^T\mathbf{B}_A^T. \end{aligned} \tag{1.24}$$

Dacă $\mathbf{A}$ ar fi o matrice pătrată nesingulară, atunci

$$(\mathbf{AA}^T)^{-1} = (\mathbf{A}^T)^{-1}\mathbf{A}^{-1} \text{ și } \mathbf{B}_A = \mathbf{A}^T(\mathbf{A}^T)^{-1}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{-1},$$

adică $\mathbf{B}_A$ ar coincide cu matricea inversă lui $\mathbf{A}$. Prin analogie, matricea care satisface sistemul de ecuații (1.24) este numită matrice *inversă generalizată*, sau matrice *pseudoinversă* și se notează cu $\mathbf{A}^{(-1)}$.

Soluția unui sistem subdeterminat $\mathbf{AX} = \mathbf{Y}$, obținută cu ajutorul matricii pseudoinverse,

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}^T(\mathbf{AA}^T)^{-1}\mathbf{Y}, \tag{1.25}$$

se numește soluție *normală*. Ea are următoarele două particularități:

1) Soluția normală este ortogonală cu toate soluțiile unui sistem omogen. Într-adevăr, dacă $\mathbf{X}_0$ este soluția unui sistem omogen, atunci produsul scalar dintre $\mathbf{X}_0$ și vectorul $\mathbf{X}$ (1.25) are forma

$$(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}) = (\mathbf{X}_0, \mathbf{A}^T(\mathbf{AA}^T)^{-1}\mathbf{Y}) = (\mathbf{AX}_0, (\mathbf{AA}^T)^{-1}\mathbf{Y}) = 0.$$

2) Lungimea vectorului soluției normale este minimă în comparație cu lungimile vectorilor celorlalte soluții posibile. Această afirmație decurge din următoarele. Oricare altă soluție a sistemului $\mathbf{AX}' = \mathbf{Y}$ se obține din $\mathbf{X}$ prin adăugarea unui vector arbitrar $\mathbf{X}_0$ al soluției omogene:

$$\mathbf{X}' = \mathbf{X} + \mathbf{X}_0.$$

Pătratul lungimii lui $\mathbf{X}'$ fiind produsul scalar al acestuia prin el însuși, avem

$$l^2 = (\mathbf{X}', \mathbf{X}') = (\mathbf{X} + \mathbf{X}_0, \ \mathbf{X} + \mathbf{X}_0) = (\mathbf{X}, \mathbf{X}) + (\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_0) + 2(\mathbf{X}, \mathbf{X}_0) =$$
$$= (\mathbf{X}, \mathbf{X}) + (\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_0),$$

deoarece $\mathbf{X}$ este ortogonal cu $\mathbf{X}_0$. În partea dreaptă a acestui lanț de egalități se află suma a două mărimi pozitive, care atinge un minim atunci cînd $(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_0) = 0$, adică atunci cînd $\mathbf{X}_0 = 0$.

În concluzie, în cazul general soluția unui sistem omogen subdeterminat $\mathbf{A}\mathbf{X}_0 = 0$ este dată de relația

$$\mathbf{X}_0 = (\mathbf{E}_n - \mathbf{P}_A)\,\mathbf{Z} = (\mathbf{E}_n - \mathbf{A}^{(-1)}\mathbf{A})\,\mathbf{Z} \quad (\mathbf{Z} \in \mathcal{R}_n), \tag{1.26}$$

unde $\mathbf{Z}$ este un vector oarecare din $\mathcal{R}_n$, iar soluția unui sistem neomogen subdeterminat $\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{Y}$ este dată de relația

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}^{(-1)}\mathbf{Y} + (\mathbf{E}_n - \mathbf{A}^{(-1)}\mathbf{A})\,\mathbf{Z} \quad (\mathbf{Z} \in \mathcal{R}_n). \tag{1.27}$$

Procesul de rezolvare se reduce de obicei la găsirea soluției $\overline{\mathbf{Y}}$ a sistemului

$$(\mathbf{A}\mathbf{A}^{\mathrm{T}})\overline{\mathbf{Y}} = \mathbf{Y}, \tag{1.28}$$

sau

$$\overline{\mathbf{Y}} = (\mathbf{A}\mathbf{A}^{\mathrm{T}})^{-1}\mathbf{Y}, \tag{1.29}$$

urmată de construirea soluției normale

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\overline{\mathbf{Y}}. \tag{1.30}$$

De îndată ce a fost obținută matricea inversă $(\mathbf{A}\mathbf{A}^{\mathrm{T}})^{-1}$, cu ajutorul relației (1.27) pot fi găsite toate celelalte soluții independente.

Folosirea matricii $\mathbf{B}$ într-un caz mult mai general,

$$\mathbf{B} = \mathbf{C}^{\mathrm{T}}(\mathbf{A}\mathbf{C}^{\mathrm{T}})^{-1},$$

ne conduce la egalitățile

$$a)\ \ \mathbf{Y} = 0:\ \mathbf{X}_0 = (\mathbf{E}_n - \mathbf{P}_C)\,\mathbf{Z} = (\mathbf{E}_n - \mathbf{B}\mathbf{A})\,\mathbf{Z} \quad (\mathbf{Z} \in \mathcal{R}_n) \tag{1.31}$$

și

$$b)\ \ \mathbf{Y} \neq 0:\ \mathbf{X} = \mathbf{B}\mathbf{Y} + (\mathbf{E}_n - \mathbf{B}\mathbf{A})\,\mathbf{Z} \quad (\mathbf{Z} \in \mathcal{R}_n). \tag{1.32}$$

Aceste egalități determină *soluțiile normale generalizate*.

Exemplu. Să considerăm sistemul studiat mai sus,

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + 2x_3 + 5x_4 &= 4, \\ 2x_1 + 3x_2 - x_3 + x_4 &= 1, \end{aligned} \tag{1.33}$$

cu matricea $\mathbf{A}$ a coeficienţilor şi cu termenul liber $\mathbf{Y}$:

$$\mathbf{A} = \left\| \begin{matrix} 1 & 1 & 2 & 5 \\ 2 & 3 & -1 & 1 \end{matrix} \right\|, \quad \mathbf{Y} = \left\| \begin{matrix} 4 \\ 1 \end{matrix} \right\|.$$

Fie $\mathbf{C}^T$ de forma

$$\mathbf{C}^T = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix} \right\|,$$

astfel încît

$$\mathbf{A}\mathbf{C}^T = \left\| \begin{matrix} 1 & 1 \\ 2 & 3 \end{matrix} \right\|, \quad (\mathbf{A}\mathbf{C}^T)^{-1} = \left\| \begin{matrix} 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{matrix} \right\|$$

şi

$$\mathbf{C}^T(\mathbf{A}\mathbf{C}^T)^{-1} = \left\| \begin{matrix} 3 & -1 \\ -2 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix} \right\|, \quad \mathbf{X}_{(C)} = \mathbf{C}^T(\mathbf{A}\mathbf{C}^T)^{-1}\mathbf{Y} = \left\| \begin{matrix} 11 \\ -7 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} \right\|.$$

Vectorul $\mathbf{X}_{(C)}$ este o soluţie pentru sistemul (1.33) şi lungimea lui este egală cu

$$(\mathbf{X}_{(C)}, \mathbf{X}_{(C)})^{1/2} = \sqrt{170} \approx 13{,}04.$$

Dacă se compară acest procedeu cu cel utilizat mai sus la examinarea iniţială a soluţiilor sistemului subdeterminat, se poate observa că, la o astfel de alegere a lui $\mathbf{C}^T$,

$$\mathbf{A}\mathbf{C}^T = \mathbf{A}_m, \quad (\mathbf{A}\mathbf{C}^T)^{-1} = \mathbf{A}_m^{-1},$$

$$\mathbf{C}^T(\mathbf{A}\mathbf{C}^T)^{-1} = \left\| \begin{matrix} \mathbf{A}_m^{-1} \\ \hline 0 \end{matrix} \right\|$$

şi $\mathbf{X}_{(C)} = \mathbf{X}_m$ cînd $\mathbf{A}_{n-m} = 0$, astfel că $\mathbf{X}_m = \mathbf{A}_m^{-1}\,\mathbf{Y}$.

Să vedem acum ce se obţine cu matricea pseudoinversă. În acest caz $\mathbf{C}^T = \mathbf{A}^T$ şi

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^T = \left\| \begin{matrix} 31 & 8 \\ 8 & 15 \end{matrix} \right\|, \quad (\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1} = 1/401 \left\| \begin{matrix} 15 & -8 \\ -8 & 31 \end{matrix} \right\|,$$

$$\mathbf{A}^T(\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1} = 1/401 \left\| \begin{matrix} -1 & 54 \\ -9 & 85 \\ 38 & -47 \\ 67 & -9 \end{matrix} \right\|, \quad \mathbf{X} = \mathbf{A}^T(\mathbf{A}\mathbf{A}^T)^{-1}\mathbf{Y} = 1/401 \left\| \begin{matrix} 50 \\ 49 \\ 105 \\ 259 \end{matrix} \right\|.$$

Vectorul $\mathbf{X}$ este soluţie normală a sistemului (1.28). Lungimea lui este $(\mathbf{X}, \mathbf{X})^{1/2} \approx 0{,}718$.

Sisteme supradeterminate

Trecem acum la examinarea sistemelor supradeterminate (cazul 2). După cum s-a arătat, un astfel de sistem este compatibil dacă vectorul **Y** este o combinație liniară de vectorii-coloană ai matricii **A** (de dimensiuni $m \times n$, $m > n$, și de rang n), iar coeficienții acestei combinații liniare vor fi soluții ale sistemului. În caz contrar, sistemul este incompatibil. Vectorul **X** aparține spațiului $\mathcal{R}_n$, iar vectorii-coloană **A** și termenul liber **Y**-spațiului $\mathcal{R}_m$. Orice matrice $\mathbf{C}^T$ de dimensiuni $n \times m$ și rang n transformă vectorii din spațiul $\mathcal{R}_m$ în vectori din spațiul $\mathcal{R}_n$, iar oricare n vectori liniar independenți $\overline{\mathbf{Y}}^{(k)} \in \mathcal{R}_m$ $(k = 1, 2, ..., n)$ trec în n vectori liniar independenți din $\mathcal{R}_n$. Înmulțind la stînga cu $\mathbf{C}^T$, vectorul **Y** trece în $\mathbf{C}^T\overline{\mathbf{Y}} \in \mathcal{R}_n$, vectorul $\mathbf{A}\overline{\mathbf{Y}}$ în $\mathbf{C}^T\mathbf{A}\overline{\mathbf{Y}} \in \mathcal{R}_n$ și vectorul **Y** în $\mathbf{C}^T\mathbf{Y} \in \mathcal{R}_n$. Dacă matricea $\mathbf{C}^T\mathbf{A}$ de dimensiuni $n \times m$ este nesingulară, atunci se poate pune problema rezolvării sistemului:

$$\mathbf{C}^T\mathbf{A}\mathbf{X}_{(C)} = \mathbf{C}^T\mathbf{Y} \tag{1.34}$$

în subspațiul $\mathcal{R}_n$ și nu a sistemului $\mathbf{AX} = \mathbf{Y}$, care este în cazul general chiar incompatibil. Părțile dreaptă și stîngă ale relației (1.34) reprezintă *imaginile* corespunzătoare părților dreaptă și stîngă ale sistemului inițial (incompatibil), care leagă între ei vectorii din spațiul $\mathcal{R}_m$. Deoarece s-a presupus că $\mathbf{C}^T\mathbf{A}$ este nesingulară, atunci, înmulțind (1.34) la stînga cu $(\mathbf{C}^T\mathbf{A})^{-1}$, obținem

$$\mathbf{X}_{(C)} = (\mathbf{C}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{C}^T\mathbf{Y}. \tag{1.35}$$

Acest rezultat poate fi comparat cu cel obținut pentru sistemele subdeterminate, și anume cu relația (1.17). În astfel de sisteme, matricile care transformă vectorul **Y** într-un vector **X** sînt foarte asemănătoare ca structură. Cu toate acestea, vectorul $\mathbf{X}_{(C)}$ nu mai este acum soluție a sistemului supradeterminat $\mathbf{AX} = \mathbf{Y}$. Înmulțim (1.35) la stînga cu **A**:

$$\widetilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{A}\mathbf{X}_{(C)} = \mathbf{A}(\mathbf{C}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{C}^T\mathbf{Y}. \tag{1.36}$$

În cazul general $\widetilde{\mathbf{Y}} \neq \mathbf{Y}$. Matricea acestei ecuații,

$$\mathbf{P}_C = \mathbf{A}(\mathbf{C}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{C}^T \tag{1.37}$$

are, ca și matricea (1.19), proprietăți de proiectare:

$$\mathbf{P}_C^2 = \mathbf{P}_C, \tag{1.38}$$

$$\mathbf{P}_C\mathbf{A} = \mathbf{A}. \tag{1.39}$$

Ultima egalitate arată că orice vector-coloană al matricii **A** se transformă prin matricea $\mathbf{P}_C$ din nou în aceeași coloană. Deci $\mathbf{P}_C$ proiectează $\mathcal{R}_m$ pe subspațiul său $\mathcal{R}'_n$, în care trebuie să fie situat și vectorul **Y** pentru ca

sistemul inițial să fie compatibil. Vectorul $\tilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{P}_C\mathbf{Y}$ este unul din acești vectori.

În aceste raționamente am înlocuit sistemul supradeterminat inițial,

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y},$$

cu imaginea lui — sistemul determinat compatibil

$$(\mathbf{C}^T\mathbf{A})\,\mathbf{X}_{(C)} = \mathbf{C}^T\mathbf{Y}, \tag{1.40}$$

iar această aplicație s-a efectuat cu ajutorul unei matrici oarecare $\mathbf{C}^T$ de dimensiuni $n \times m$ și de rang n; $\mathbf{C}^T\mathbf{A}$ este o matrice nesingulară. De obicei, dintre toate aceste aplicări se aleg cele care satisfac unele condiții suplimentare. Cel mai frecvent se cere ca vectorul $\tilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{P}_C\mathbf{Y}$ să fie cel mai apropiat de vectorul $\mathbf{Y}$.

Definiție. Vectorul $\tilde{\mathbf{Y}}$ dintr-un subspațiu $\mathcal{R}_k$ al spațiului $\mathcal{R}_n$ este *cea mai bună aproximare* (în raport cu norma) a vectorului $\mathbf{Y} \in \mathcal{R}_n$ prin vectori din $\mathcal{R}_k$, dacă norma diferenței vectorilor $\mathbf{Y}$ și $\tilde{\mathbf{Y}}$ este minimă: $\| \tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{Y} \| = \min$. Cu alte cuvinte, cea mai bună aproximare este un astfel de vector pentru care norma (lungimea) vectorului abaterilor, $\mathbf{V} = \tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{Y}$, este minimă. Acest vector se mai numește *vector abatere*. Alegerea normei determină matricea $\mathbf{C}^T$; în cazul unei norme date, trebuie găsită o astfel de matrice $\mathbf{C}^T$, pentru care norma $\| \mathbf{V} \|$ să fie minimă. Firește că astfel de matrici pot să fie mai multe, încît vor fi mai multe „cele mai bune aproximări". În § 6, cap. 1, au fost introduse trei norme. Să examinăm cu atenție ce dau ele la determinarea celor mai bune aproximări.

1. *Norma euclidiană*

$$\| \mathbf{Y} \|_1 = \left(\sum_{i=1}^{m} y_i^2 \right)^{1/2} = (\mathbf{Y}, \mathbf{Y})^{1/2} = (\mathbf{Y}^T\mathbf{Y})^{1/2}.$$

Norma vectorului abaterilor este

$$\| \mathbf{V} \|_1^2 = (\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{Y}, \tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{Y}) = [(\mathbf{P}_C - \mathbf{E}_m)\,\mathbf{Y}]^T[(\mathbf{P}_C - \mathbf{E}_m)\,\mathbf{Y}] =$$

$$= \mathbf{Y}^T(\mathbf{P}_C - \mathbf{E}_m)^T\,(\mathbf{P}_C - \mathbf{E}_m)\mathbf{Y}. \tag{1.41}$$

Această expresie atinge un minim cînd

$$\mathbf{P}_C = \mathbf{P}_A = \mathbf{A}(\mathbf{A}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^T,$$

ceea ce se demonstrează astfel. Dacă vectorul abaterilor se scrie sub forma $\mathbf{V} = \mathbf{A}\mathbf{X}_{(C)} - \mathbf{Y}$, atunci pătratul normei acestuia are forma

$$\| \mathbf{V} \|_1^2 = \sum_{i=1}^{m} \left(- y_i + \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j \right)^2, \tag{1.42}$$

unde a_{ij} și y_i sînt constante, iar x_j sînt coordonate. $\mathbf{X}_{(C)}$ trebuie astfel ales încît $\| \mathbf{V} \|_1^2$ să atingă un minim. Folosind condițiile obișnuite de extremum, și anume ca derivatele în raport cu variabilele independente să se anuleze, obținem

$$\frac{\partial \| \mathbf{V} \|_1^2}{\partial x_j} = 2 \sum_{i=1}^{m} \left(\sum_{k=1}^{n} a_{ik} x_k - y_i \right) a_{ij} = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots, n).$$

Deoarece $a_{ij} = (a^{\mathrm{T}})_{ji}$, această relație se transcrie astfel:

$$\sum_{i=1}^{m} \sum_{k=1}^{n} (a^{\mathrm{T}})_{ji} a_{ik} x_k = \sum_{i=1}^{m} (a^{\mathrm{T}})_{ji} y_i \quad (j = 1, 2, \ldots, n),$$

sau, în formă matricială,

$$(\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A})\mathbf{X}_{(C)} = \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y}, \quad \mathbf{X}_{(C)} = (\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y}. \tag{1.43}$$

$$\mathbf{P}_{(C)} = \mathbf{A}(\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^{\mathrm{T}} = \mathbf{P}_A. \tag{1.44}$$

Prin urmare, atunci cînd folosim norma euclidiană, suma pătratelor abaterilor atinge un minim. Pentru acest motiv, în acest caz metoda de aflare a celei mai bune aproximări se numește *metoda celor mai mici pătrate*. În metoda celor mai mici pătrate, sistemul supradeterminat

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{Y} \tag{1.45}$$

este înlocuit cu un sistem determinat (compatibil),

$$\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}\mathbf{X}_{(C)} = \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y}, \tag{1.46}$$

care are drept matrice a coeficienților matricea pătrată nesingulară $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}$ și termenul liber $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y}$. Soluția $\mathbf{X}_{(C)}$ se exprimă cu ajutorul matricii inverse generalizate (pseudoinverse) $(\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$. O examinare mai detaliată a acestei metode, și anume din punctul de vedere al calculului statistic al probabilităților, va fi dată în § 3.

2. *Norma octaedrică*

$$\| \mathbf{Y} \|_2 = \sum_{i=1}^{m} | y_i |,$$

sau, pentru norma vectorului abaterilor,

$$\| \mathbf{V} \|_2 = \sum_{i=1}^{m} | \widetilde{y}_i - y_i | = \sum_{i=1}^{m} \left| \sum_{j=1}^{m} (\mathbf{P}_C - \mathbf{E})_{ij} y_j \right|, \tag{1.47}$$

unde cu $(\mathbf{P}_C - \mathbf{E})_{ij}$ este notat elementul matricii $\mathbf{P}_C - \mathbf{E}$ care are indicii i și j. În acest caz problema aflării celei mai bune aproximări se numește *minimizare a sumei modulelor*. Rezolvarea acesteia va fi examinată în § 4.

3. *Norma cubică*

$$\| \mathbf{Y} \|_3 = \max_{1 \leqslant i \leqslant m} | y_i |,$$

iar pentru norma vectorului abaterilor,

$$\| \mathbf{V} \|_3 = \max_{1 \leqslant i \leqslant m} \left| \sum_{j=1}^{m} (\mathbf{P}_C - \mathbf{E})_{ij} y_j \right|. \tag{1.48}$$

Problema aflării celei mai bune aproximări se numește aici *problema aproximării lui Cebîșev* a sistemului incompatibil de ecuații. Rezolvarea acesteia va fi examinată în § 4.

Sisteme pentru care $\rho(\mathbf{A}) < \mathbf{m}, \mathbf{n}$

Trecem la cazul 4, în care rangul matricii $\mathbf{A}$ a coeficienților este mai mic decît numărul de ecuații m și decît numărul necunoscutelor n:

$$\rho(\mathbf{A}) = k < m, n.$$

Pentru aflarea soluțiilor unui astfel de sistem se poate folosi aceeași metodă ca și în cazurile examinate mai sus, în care era vorba despre sisteme subdeterminate și supradeterminate, adică să construim matricea inversă generalizată $\mathbf{A}^{(-1)}$ care satisface relațiile (1.24). Dacă sistemul este compatibil, soluția obținută în același fel ca și pentru sistemul subdeterminat este exactă. Toate soluțiile se obțin adăugînd la soluția dată soluțiile sistemului omogen. Dacă sistemul este incompatibil, soluția obținută este cea mai bună aproximare în sensul metodei celor mai mici pătrate, adică în raport cu norma euclidiană.

Pentru a găsi matricea pseudoinversă vom proceda în felul următor. Mai întîi, scriem pe **A** sub formă de produs a două matrici **B** și **C** de dimensiuni $m \times k$ și, respectiv, $k \times n$ și de rang comun k:

$$\mathbf{A} = \mathbf{BC}. \tag{1.49}$$

Aceasta se poate face astfel. În **A** există k coloane independente $\mathbf{A}_{i_1}$, $\mathbf{A}_{i_2}, \ldots, \mathbf{A}_{i_k}$. Să luăm aceste coloane și să alcătuim din ele matricea **B**,

$$\mathbf{B} = (\mathbf{A}_{i_1}, \ \mathbf{A}_{i_2}, \ldots, \mathbf{A}_{i_k}).$$

Orice altă coloană a lui **A** se exprimă prin coloane independente:

$$\mathbf{A}_j = \mathbf{A}_{i_1} c_{1j} + \mathbf{A}_{i_2} c_{2j} + \ldots + \mathbf{A}_{i_k} c_{kj}$$

(în cazul unei astfel de notări fiecărei coloane independente îi corespunde un set de coeficienți, dintre care unul este egal cu unitatea și ceilalți sînt zero-uri, de exemplu, pentru $\mathbf{A}_{i_m}$ coeficientul $c_{mi_m} = 1$, iar ceilalți coeficienți sînt egali cu zero).

Scriind fiecare set de coeficienți $c_{lj}(l = 1, \ 2, \ldots, k)$ sub forma unui vector-coloană obținem matricea **C**, al cărei rang este egal cu k, deoarece conține k coloane, care corespund vectorilor independenți $\mathbf{A}_{i_1}, \ldots, \mathbf{A}_{i_k}$ și care reprezintă diferiți vectori unitate. În acest fel, reprezentarea matricii **A** sub forma produsului dintre **B** și **C** (1.49) este întotdeauna posibilă.

Sistemul algebric studiat se prezintă acum sub forma

$$\mathbf{AX} = \mathbf{B}(\mathbf{CX}) = \mathbf{Y}. \tag{1.50}$$

Să notăm temporar produsul **CX** cu **Z**. Atunci

$$\mathbf{BZ} = \mathbf{Y}, \tag{1.51}$$

unde **B** este o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $m \times k \ (m > k)$ și de rang k, adică sistemul (1.51) este supradeterminat. Cea mai bună aproximare în raport cu norma euclidiană va fi dată de matricea pseudoinversă a lui **B**:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{B}^{(-1)}\mathbf{Y} = (\mathbf{B}^{\mathrm{T}}\mathbf{B})^{-1}\mathbf{B}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y}. \tag{1.52}$$

Amintindu-ne că $\mathbf{Z} = \mathbf{CX}$ și că **C** este o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $k \times n$, $(n > k)$ și de rang k, ajungem la concluzia că sistemul $\mathbf{CX} = \mathbf{Z}$ este subdeterminat în raport cu necunoscutele **X**. Soluția normală a acestuia se obține cu ajutorul matricii pseudoinverse $\mathbf{C}^{(-1)}$:

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}^{(-1)}\mathbf{Z} = \mathbf{C}^{\mathrm{T}}(\mathbf{CC}^{\mathrm{T}})^{-1}\mathbf{Z}. \tag{1.53}$$

Corelînd (1.52) și (1.53), găsim în final

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}^{(-1)}\mathbf{B}^{(-1)}\mathbf{Y} = \mathbf{A}^{(-1)}\mathbf{Y} = \mathbf{C}^{\mathrm{T}}(\mathbf{CC}^{\mathrm{T}})^{-1}(\mathbf{B}^{\mathrm{T}}\mathbf{B})^{-1}\mathbf{B}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y}. \tag{1.54}$$

Folosind relațiile de definiție (1.24), nu este greu să ne convingem că matricea $\mathbf{C}^{(-1)}\mathbf{B}^{(-1)}$ este pseudoinversa lui $\mathbf{A}$.

În acest fel, rezolvarea se efectuează în două etape, în fiecare etapă rezolvîndu-se un sistem determinat (cu o matrice pătrată nesingulară):

1) $\mathbf{B}^T\mathbf{B}\mathbf{Z} = \mathbf{B}^T\mathbf{Y}$,

2) $\mathbf{C}\mathbf{C}^T\widetilde{\mathbf{Z}} = \mathbf{Z}$, $\mathbf{X} = \mathbf{C}^T\widetilde{\mathbf{Z}}$.

În cazul unui astfel de procedeu, în locul matricilor pseudoinverse se pot folosi și matrici mult mai generale, de exemplu $(\mathbf{B}_1^T\mathbf{B})^{-1}\mathbf{B}_1^T$, unde $\mathbf{B}_1^T$ este o matrice oarecare de dimensiuni $k\times m$, cu singura condiție ca $\mathbf{B}_1^T\mathbf{B}$ să fie nesingulară. În particular, aceasta permite ca la rezolvarea unui sistem supradeterminat (1.51) să se poată folosi diferite norme.

Recapitulînd, pentru toate tipurile de sisteme compatibile soluția se află cu ajutorul matricilor pseudoinverse (sau al unor analogi mai generali), care în cazul sistemelor determinate coincid cu cele inverse. La sistemele incompatibile, se găsește cea mai bună aproximare pentru norma dată; problema se reduce la rezolvarea unuia sau a două sisteme de ecuații cu matrici pătrate nesingulare drept matrici ale coeficienților.

Analiza făcută mai sus a avut drept scop să arate cum și ce fel de soluții se obțin în diferite cazuri. Ea n-a urmărit construirea de algoritmi comozi pentru rezolvarea directă a sistemelor algebrice liniare. Paragrafele următoare vor prezenta o serie de metode aplicabile în practică pentru această problemă.

2. Metode de rezolvare a sistemelor de ecuații liniare

Pentru rezolvarea sistemelor de ecuații liniare, au fost puse la punct un număr foarte mare de metode, care se deosebesc atît ca principiu, cît și ca detalii. Există o literatură bogată asupra metodelor de rezolvare a sistemelor algebrice liniare, din care o parte este indicată la sfîrșitul acestui capitol. Ne vom opri numai asupra direcțiilor principale alese de obicei la rezolvarea numerică a problemelor și de care avem nevoie pentru celelalte capitole; vom da cîteva exemple ilustrative.

Problema rezolvării sistemelor algebrice liniare este foarte strîns legată de problemele inversării matricilor, calculului determinanților, aflării rangului matricilor și determinării dependențelor liniare. De aceea, pentru rezolvarea tuturor acestor probleme se folosesc, de regulă, unele și aceleași metode, sau diferite modificări ale acestor metode. De obicei, în cazul rezolvării numerice, sistemul algebric liniar

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y} \tag{2.1}$$

se transformă treptat prin înmulţirea la stînga cu nişte matrici $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \ldots,$ $\ldots, \mathbf{L}_k$, astfel ca noul sistem

$$\mathbf{L}_k\mathbf{L}_{k-1} \ldots \mathbf{L}_1\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{L}_k\mathbf{L}_{k-1} \ldots \mathbf{L}_1\mathbf{Y} \tag{2.2}$$

să fie echivalent cu cel iniţial şi să se rezolve uşor. De asemenea, se foloseşte transformarea variabilelor cu ajutorul unor matrici $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \ldots, \mathbf{K}_l$, care aduc sistemul (2.1) la forma

$$\underbrace{(\mathbf{A}\mathbf{K}_l^{-1}\mathbf{K}_{l-1}^{-1} \ldots \mathbf{K}_1^{-1})}_{\mathbf{A}'}\ \underbrace{(\mathbf{K}_1 \ldots \mathbf{K}_{l-1}\mathbf{K}_l\mathbf{X})}_{\mathbf{X}'} = \mathbf{Y}. \tag{2.3}$$

În acest caz se ajunge ca sistemul

$$\mathbf{A}'\mathbf{X}' = \mathbf{Y} \tag{2.4}$$

să se rezolve destul de simplu, după care, cu ajutorul unor algoritmi simpli, să se afle soluţia problemei iniţiale din sistemul

$$\mathbf{K}_1 \ldots \mathbf{K}_{l-1}\mathbf{K}_l\mathbf{X} = \mathbf{X}'. \tag{2.5}$$

Matricile $\mathbf{K}_i$ se aleg astfel încît matricile $\mathbf{K}_i$ şi $\mathbf{K}_i^{-1}$ să fie legate între ele printr-o relaţie simplă, de exemplu să fie matrici ortogonale.

De obicei, cu ajutorul transformărilor cu matricile $\mathbf{L}_j$ şi $\mathbf{K}_i$ se reuşeşte să se elimine unele elemente ale matricii coeficienţilor, reducînd totodată această matrice, de exemplu la forma triunghiulară sau diagonală. Metoda eliminărilor intră printre metodele de acest tip. De asemenea, dintre acestea face parte metoda lui Gauss şi metode modificate cum ar fi metoda lui Jordan de eliminare, metoda reflexiilor şi multe altele. Diferite forme modificate ale acestor metode au una şi aceeaşi bază: matricea **A** a coeficienţilor se transformă în produsul a două matrici triunghiulare (aşa că se rezolvă succesiv două sisteme de ecuaţii cu matrici triunghiulare, una superioară şi alta inferioară), sau în produsul unei matrici triunghiulare cu una ortogonală (inversa unei matrici ortogonale se reduce, aşa cum s-a mai spus, la transpusa acesteia: $\mathcal{O}^{-1} = \mathcal{O}^{\mathrm{T}}$). Unele metode, deşi nu fac parte dintre metodele de eliminare, de exemplu metoda bordării, sînt ca structură foarte apropiate de acestea.

Diferiţi algoritmi de ortogonalizare constituie metode larg utilizate atunci cînd, în urma unui număr de ortogonalizări succesive, vectorul iniţial se transformă fie în vector al soluţiilor, fie într-o formă modificată oarecare a acestuia. Dintre acestea fac parte metoda ortogonalizării, a gradientelor conjugate şi altele.

După un număr finit de etape, metodele indicate mai sus permit să se obţină o soluţie corectă a unui sistem compatibil şi de aceea poartă denumirea de metode directe, spre deosebire de metodele iterative, unde soluţia problemei se obţine în urma unor aproximări succesive pentru obţinerea soluţiei exacte, în general după un număr infinit de

etape. În cazul unor calcule practice, unde se cere o exactitate determinată, dată anterior, și în aceste metode se realizează un număr finit de etape. Dintre metodele iterative fac parte metoda iterației simple, metoda suprimării componentelor și altele. Tot dintre acestea fac parte și multe metode de îmbunătățire a soluțiilor sistemelor algebrice și de îmbunătățire a matricii inverse, care la un grad inițial de aproximare cunoscut, suficient de apropiat de soluția exactă, permit în mod efectiv să se îmbunătățească soluția.

Să trecem acum la o examinare mai detaliată a unor metode.

Metoda lui Gauss

Metoda lui Gauss este una din metodele directe cele mai rapide. Ideea de bază a acestei metode este cunoscută cititorului încă din școala medie. Se ia una din ecuațiile sistemului, toate necunoscutele în afară de una se trec în partea dreaptă, iar ecuația se împarte cu coeficientul din fața necunoscutei x_i din partea stîngă. Expresia obținută pentru x_i se înlocuiește în celelalte $(n-1)$ ecuații. Aceste ecuații reprezintă un nou sistem cu un număr mai mic cu una de necunoscute decît sistemul inițial, după care procesul se repetă. După ce sistemul este redus la o ecuație cu o singură necunoscută, se află această necunoscută și apoi, cu ajutorul tuturor expresiilor intermediare, pentru fiecare x_i din etapa i (prin necunoscutele care au rămas), se află toate necunoscutele prin înlocuire succesivă.

Algoritmul rezolvării prin metoda lui Gauss este următorul. Fie în sistemul inițial,

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \ldots + a_{1n}x_n &= y_1, \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \ldots + a_{2n}x_n &= y_2, \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\quad & \quad \vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \ldots + a_{nn}x_n &= y_n, \end{aligned} \tag{2.6}$$

cu $a_{11} \neq 0$ și $m = n$. Împărțim prima ecuație cu a_{11}, apoi înmulțind succesiv ecuația obținută cu $a_{21}, a_{31}, \ldots, a_{n1}$, eliminăm acest coeficient din ecuațiile a doua, a treia ș.a.m.d.:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \ldots + a_{1n}x_n &= y_1, \\ a_{22}^{(1)}x_2 + \ldots + a_{2n}^{(1)}x_n &= y_2^{(1)}, \\ a_{32}^{(1)}x_2 + \ldots + a_{3n}^{(1)}x_n &= y_3^{(1)}, \\ &\ \vdots \\ a_{n2}^{(1)}x_2 + \ldots + a_{nn}^{(1)}x_n &= y_n^{(1)}, \end{aligned} \tag{2.7}$$

unde

$$a_{ij}^{(1)} = a_{ij} - \frac{a_{i1}}{a_{11}} a_{1j} = \frac{a_{ij}a_{11} - a_{i1}a_{1j}}{a_{11}} \quad (i,\ j \geqslant 2), \tag{2.8}$$

$$y_i^{(1)} = y_i - \frac{a_{i1}}{a_{11}} y_1. \tag{2.9}$$

Acum poate fi studiat sistemul de $(n-1)$ ecuații care include $(n-1)$ necunoscute $x_2, x_3, \ldots, x_n$, și anume ecuațiile cu $i = 2, 3, \ldots, n$ din (2.7). Fie $a_{22}^{(1)} \neq 0$ (dacă nu este așa, prin permutarea coloanelor în sistem putem obține ca pe acest loc să fie un element nenul). Împărțind această ecuație cu $a_{22}^{(1)}$ și eliminînd apoi pe $a_{22}^{(1)}$ din celelalte ecuații $(i > 2)$, înmulțind de fiecare dată în prealabil cu coeficientul corespunzător $a_{i2}^{(1)}$, obținem (nu mai scriem prima ecuație a sistemului (2.6), deoarece, începînd de la această treaptă, ea rămîne neschimbată):

$$\begin{aligned} a_{22}^{(1)}x_2 + a_{23}^{(1)}x_3 + \ldots + a_{2n}^{(1)}x_n &= y_1^{(1)}, \\ a_{33}^{(1)}x_3 + \ldots + a_{3n}^{(2)}x_n &= y_2^{(2)}, \\ \vdots \qquad\qquad & \quad \vdots \\ a_{n3}^{(2)}x_3 + \ldots + a_{nn}^{(2)}x_n &= y_n^{(2)}, \end{aligned}$$

$$a_{ij}^{(2)} = a_{ij}^{(1)} - \frac{a_{i2}^{(1)}a_{2j}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}} \quad (i,\ j > 2),$$

$$y_i^{(2)} = y_i^{(1)} - \frac{a_{i2}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}} y_2^{(1)} \quad (i > 2).$$

În mod analog, continuînd procesul cu $n-2$ ecuații $(i = 3, 4, \ldots, n)$ ș.a.m.d. și, dacă este necesar, permutînd coloanele astfel ca $a_{ii}^{(k)} \neq 0$, ajungem în etapa a $(n-1)$-a la ecuațiile:

$$a_{n-1,\,n-1}^{(n-2)}x_{n-1} + a_{n-1,\,n}^{(n-2)}x_n = y_n^{(n-2)}, \; a_{nn}^{(n-1)}x_n = y_n^{(n-1)}. \tag{2.10}$$

Din ultima ecuație, găsim $x_n = y_n^{(n-1)}/a_{nn}^{(n-1)}$ apoi, înlocuind pe x_n în prima dintre ecuațiile (2.10), găsim pe x_{n-1} din prima ecuație a sistemului precedent, apoi pe x_{n-2} ș.a.m.d. pînă la x_1. Aici procesul se termină.

Astfel, ca urmare a eliminărilor succesive, am ajuns la sistemul

$$
\begin{aligned}
a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \dots + a_{1n}x_n &= y_1, \\
a_{22}^{(1)}x_2 + a_{23}^{(1)}x_3 + \dots + a_{2n}^{(1)}x_n &= y_2^{(1)}, \\
a_{33}^{(2)}x_3 + \dots + a_{2n}^{(2)}x_n &= y_3^{(2)}, \\
&\vdots \\
a_{nn}^{(n-1)}x_n &= y_n^{n-1},
\end{aligned}
\tag{2.11}
$$

adică la un sistem algebric liniar cu matricea triunghiulară superioară

$$
\left\| \begin{matrix} a_{11} & a_{12} & \cdot & \cdot & a_{1n} \\ & a_{22}^{(1)} & \cdot & \cdot & a_{2n}^{(1)} \\ & & \ddots & & \vdots \\ 0 & & & \ddots & \vdots \\ & & & & a_{nn}^{(n-1)} \end{matrix} \right\|
\tag{2.12}
$$

Fiecare etapă a rezolvării directe, eliminarea coeficienților, este legată de înmulțirea matricii coeficienților sistemului cu matricea triunghiulară inferioară $\mathbf{L}_i$, și anume, în prima etapă,

$$
\mathbf{L}_1 = \left\| \begin{matrix} 1 & & & & \\ -\dfrac{a_{21}}{a_{11}} & 1 & & 0 & \\ -\dfrac{a_{31}}{a_{11}} & 0 & 1 & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \\ -\dfrac{a_{n1}}{a_{11}} & 0 & 0 & \dots & 1 \end{matrix} \right\|,
$$

și în etapa a $(i+1)$-a,

$$
\mathbf{L}_{i+1} = \left\| \begin{matrix} 1 & & & & & & \\ 0 & 1 & \ddots & & & & \\ \vdots & \vdots & & & & & \\ 0 & 0 & \dots\dots & 1 & 0 & & \\ 0 & 0 & & -\dfrac{a_{i+1,i}^{(i)}}{a_{ii}^{(i)}} & 1 & & \\ & & & & & & \\ 0 & 0 & & -\dfrac{a_{n,i}^{(i)}}{a_{ii}^{(i)}} & 0 & \dots & 1 \end{matrix} \right\|.
$$

Deoarece produsul matricilor triunghiulare inferioare este tot o matrice triunghiulară inferioară, atunci

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_{(n-1)} \ldots \mathbf{L}_2\mathbf{L}_1 = \begin{Vmatrix} 1 & & & \\ l_{21} & 1 & 0 & \\ l_{31} & l_{32} & 1 & \\ \vdots & \vdots & & \ddots \\ l_{n1} & l_{n2} & l_{n3} \ldots & 1 \end{Vmatrix}, \quad (2.13)$$

astfel că

$$\mathbf{LA} = \mathbf{T}, \quad (2.14)$$

$$\det\mathbf{L} \cdot \det\mathbf{A} = \det\mathbf{T}.$$

Determinantul unei matrici triunghiulare este egal cu produsul elementelor sale diagonale (vezi § 4, cap. 1),

$$\det\mathbf{A} = a_{11}a_{22}^{(1)} \ldots a_{nn}^{(n-1)}.$$

Dacă sistemul inițial se scrie sub forma

$$\mathbf{AX} = \mathbf{EY},$$

unde $\mathbf{E}$ este matricea unitate de ordinul n, atunc ca rezultat al eliminării ajungem la sistemul

$$\mathbf{LAX} = \mathbf{WX} = \mathbf{LEY} = \mathbf{LY},$$

iar ca urmare a retrosubstituției (calculul necunoscutelor), ajungem la sistemul

$$\mathbf{X} = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{LY} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{Y},$$

astfel că

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{L}. \quad (2.15)$$

Astfel, pentru calculul matricii inverse, toate operațiile eliminării sau a retrosubstituției trebuie să se facă începînd de la matricea unitate $\mathbf{E}$ și nu de la vectorul $\mathbf{Y}$.

Permutările coloanelor pe care a trebuit să le facem pentru $a_{ii}^{(k)} = 0$ se reduc la înmulțirea lui $\mathbf{A}$ cu matrici ale unor transformări elementare (permutări ale coloanelor), astfel că $\mathbf{A}$ trece în $\mathbf{AT}$, iar $\mathbf{X}$ în $\mathbf{T}^{-1}\mathbf{X}$, unde $\mathbf{T}$ este produsul matricilor transformărilor elementare. Totodată, în loc de (2.15) obținem

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{TW}^{-1}\mathbf{L},$$

adică în matricea inversă acest proces se reduce pur și simplu la permutarea corespunzătoare a liniilor.

Metoda de eliminare a lui Gauss poate fi folosită pentru rezolvarea sistemelor subdeterminate și, de asemenea, a sistemelor de alte tipuri, dacă acestea sînt compatibile. Pentru un sistem subdeterminat, eliminarea duce la un sistem cu o matrice așa-numită trapezoidală:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1m}x_m \quad + \dots + a_{1n}x_n \quad &= y, \\ a_{22}^{(1)}x_2 + \dots + a_{2m}^{(1)}x_m \quad + \dots + a_{2n}^{(1)}x_n \quad &= y_2, \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad & \quad \vdots \\ a_{mm}^{(m-1)}x_m + \dots + a_{mn}^{(m-1)}x_n &= y_m. \end{aligned}$$

Trecînd toate necunoscutele $x_{m+1}, x_{m+2}, \dots, x_n$ în partea dreaptă, mai departe ne putem folosi de retrosubstituție și exprimăm pe $x_1, x_2, \dots, x_m$ prin celelalte necunoscute și prin termenii liberi.

Exemplu. Să se rezolve următorul sistem prin metoda lui Gauss.

$$\begin{aligned} x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 2x_4 &= 1, \\ 2x_1 - x_2 - 2x_3 - 3x_4 &= 2, \\ 3x_1 + 2x_2 - x_3 + 2x_4 &= -5, \\ 2x_1 - 3x_2 + 2x_3 + x_4 &= 11. \end{aligned}$$

Pentru fiecare etapă scriem un tabel de forma:

m	x_1	x_2	x_3	x_4	y
	1	2	3	2	1
−2	2	−1	−2	−3	2
−3	3	2	−1	2	−5
−2	2	−3	2	1	11

În prima coloană sînt scrise numerele cu care trebuie înmulțite elementele din prima linie pentru ca la adunarea lor cu elementele din liniile corespunzătoare să se elimine prima coloană. Dispunerea celorlalte elemente ale tabelului se înțelege din notații.

În prima etapă de eliminare, înmulțind prima linie cu −2, −3 și −2 și adăugînd-o corespunzător la liniile a doua, a treia și a patra obținem sistemul pentru x_2, x_3 și x_4:

m	x_2	x_3	x_4	y
	−5	−8	−7	0
−4/5	−4	−10	−4	−8
−7/5	−7	−4	−3	9

În cea de a doua etapă,

m	x_3	x_4	y
	$-18/5$	$8/5$	-8
$+2$	$36/5$	$34/5$	9

şi, în sfîrşit, în cea de a treia,

$$10x_4 = -7.$$

În urma eliminărilor se obţine sistemul

$$\begin{aligned} x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 2x_4 &= 1, \\ -5x_2 - 8x_3 - 7x_4 &= 0, \\ -\frac{18}{5}x_3 + \frac{8}{5}x_4 &= -8, \\ 10x_4 &= -7. \end{aligned} \tag{2.16}$$

Folosind retrosubstituţia în calcul găsim succesiv

$$x_1 = 7{,}4/9; \quad x_2 = -18{,}7/9; \quad x_3 = 17{,}2/9; \quad x_4 = -0{,}7.$$

După cum rezultă din (2.16), determinantul sistemului este egal cu 180.

Metoda lui Jordan de eliminare

Metoda lui Jordan de eliminare este o formă modificată a metodei lui Gauss, care nu include în calcul şi retrosubstituţia. Aceasta se foloseşte pe larg pentru inversarea matricilor şi la rezolvarea unor probleme de programare liniară. Principiul fundamental de eliminare este acelaşi ca şi în cazul metodei lui Gauss, dar acum se elimină nu numai elementele fiecărei coloane de sub diagonala principală, dar şi cele de deasupra acesteia.

Pentru a arăta cum se obţine matricea inversă, să scriem din nou pe **Y** sub forma **EY**. În afară de aceasta, din motive de simplitate să presupunem că toate elementele diagonale ale matricii transformate sînt diferite de zero în fiecare etapă a calculului (după ce vom lămuri principiul general al metodei vom putea să renunţăm la această presupunere).

Fie un sistem algebric liniar de forma

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= 1 \cdot y_1 + 0 \cdot y_2 + \dots + 0 \cdot y_n, \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= 0 \cdot y_1 + 1 \cdot y_2 + \dots + 0 \cdot y_n, \\ \vdots \qquad & \qquad \vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n &= 0 \cdot y_1 + 0 \cdot y_2 + \dots + 1 \cdot y_n. \end{aligned} \tag{2.17}$$

Deoarece s-a presupus că $a_{11} \neq 0$, atunci, în prima etapă,

1) împărţim prima linie cu a_{11};

2) linia obţinută o înmulţim cu $-a_{i1}$ şi o eliminăm din linia i.

În final avem

$$\begin{aligned} x_1 + a_{12}^{(1)} x_2 + \ldots + a_{1n}^{(1)} x_n &= b_{11}^{(1)} y_1 + b_{12}^{(1)} y_2 + \ldots + b_{1n}^{(1)} y_n, \\ a_{22}^{(1)} x_2 + \ldots + a_{2n}^{(1)} x_n &= b_{21}^{(1)} y_1 + b_{22}^{(1)} y_2 + \ldots + b_{2n}^{(1)} y_n, \\ &\vdots \\ a_{n2}^{(1)} x_2 + \ldots + a_{nn}^{(1)} x_n &= b_{n1}^{(1)} y_1 + b_{n2}^{(1)} y_2 + \ldots + b_{nn}^{(1)} y_n, \end{aligned} \tag{2.18}$$

$$a_{1j}^{(1)} = \frac{a_{1j}}{a_{11}} \quad (j \geqslant 2),$$

unde

$$a_{ij}^{(1)} = a_{ij} - \frac{a_{i1}}{a_{11}} a_{1j} = \frac{a_{ij}a_{11} - a_{i1}a_{1j}}{a_{11}} \quad (i, j \geqslant 2),$$

$$b_{11}^{(1)} = \frac{1}{a_{11}}, \tag{2.19}$$

$$b_{1j}^{(1)} = 0 \quad (j \geqslant 2),$$

$$b_{i1}^{(1)} = -\frac{a_{i1}}{a_{11}} \quad (i \geqslant 2),$$

$$b_{ij}^{(1)} = \delta_{ij} \quad (i, j \geqslant 2)$$

şi $\delta_{ij} = 1$ dacă $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ dacă $i \neq j$ (aşa-numitul simbol al lui Kronecker).

Deoarece am presupus că $a_{22}^{(1)} \neq 0$, atunci, în cea de a doua etapă,

1) împărţim a doua linie cu $a_{22}^{(1)}$;

2) linia obţinută o îmulţim cu $-a_{i2}^{(1)}$ şi o eliminăm din linia i $(i \neq 2)$.

În final avem

$$\begin{aligned} x_1 \qquad + a_{13}^{(2)} x_3 + \ldots + a_{1n}^{(2)} x_n &= b_{11}^{(2)} y_1 + b_{12}^{(2)} y_2 + \ldots + b_{1n}^{(2)} y_n, \\ x_2 + a_{23}^{(2)} x_3 + \ldots + a_{2n}^{(2)} x_n &= b_{22}^{(2)} y_1 + b_{22}^{(2)} y_2 + \ldots + b_{2n}^{(2)} y_n, \\ a_{33}^{(2)} x_3 + \ldots + a_{3n}^{(2)} x_n &= b_{31}^{(2)} y_1 + b_{32}^{(2)} y_2 + \ldots + b_{3n}^{(2)} y_n, \\ &\vdots \\ a_{n3}^{(2)} x_3 + \ldots + a_{nn}^{(2)} x_n &= b_{n1}^{(2)} y_1 + b_{n2}^{(2)} y_2 + \ldots + b_{nn}^{(2)} y_n, \end{aligned}$$

unde

$$a_{2j}^{(2)} = \frac{a_{2j}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}} \quad (j \geqslant 3),$$

$$a_{ij}^{(2)} = a_{ij}^{(1)} - \frac{a_{i2}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}} a_{2j}^{(1)} = \frac{a_{ij}^{(1)} a_{22}^{(1)} - a_{i2}^{(1)} a_{2j}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}} \quad (i \neq 2,\ j \geqslant 3),$$

$$b_{2j}^{(2)} = \frac{b_{2j}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}} \quad (j = 1, 2, \ldots, n)$$

$$b_{ij}^{(2)} = b_{ij}^{(1)} - \frac{a_{i2}^{(1)}}{a_{22}^{(1)}} b_{2j}^{(1)} \quad (i \neq 2).$$

Aplicînd procedeul la a treia, a patra coloană ş.a.m.d. ajungem în etapa a n-a la sistemul

$$\begin{aligned} x_1 &= b_{11}^{(n)} y_1 + b_{12}^{(n)} y_2 + \ldots + b_{1n}^{(n)} y_n, \\ x_2 &= b_{21}^{(n)} y_1 + b_{22}^{(n)} y_2 + \ldots + b_{2n}^{(n)} y_n, \\ &\vdots \\ x_n &= b_{n1}^{(n)} y_1 + b_{n2}^{(n)} y_2 + \ldots + b_{nn}^{(n)} y_n. \end{aligned} \tag{2.20}$$

Astfel, toate necunoscutele sînt exprimate prin elementele vectorului **Y** şi prin elementele $b_{ij}^{(n)}$ ale matricii $\mathbf{B}^{(n)}$, care evident nu este altceva decît matricea inversă. Dacă toţi $y_i = 1$, atunci în partea dreaptă vor fi pur şi simplu elementele matricii inverse.

Dacă în decursul eliminărilor un element oarecare $a_{ii}^{(k)}$ este nul, atunci se poate face permutarea coloanelor $\mathbf{A}_j^{(k)}$ $(j > k)$, astfel ca pe acest loc să fie un element nenul. Dacă o linie oarecare se anulează, aceasta înseamnă că rangul matricii iniţiale **A** a coeficienţilor este mai mic decît n. Eliminînd această linie procesul poate continua fără modificări.

Drept element $a_{ii}^{(k)}$, cu ajutorul căruia se efectuează eliminarea în etapa k, nu trebuie ales neapărat un element diagonal (în acest caz nu este necesară permutarea coloanelor), ci orice element nenul din orice coloană în care nu s-a efectuat încă eliminarea şi din orice linie cu ajutorul căreia de asemenea nu s-a făcut eliminarea. Un astfel de element $a_{ij}^{(k)}$ se numeşte de obicei element pivot. Linia în care se află acest element se numeşte linie pivot, iar coloana — coloană pivot.

Fie, de exemplu, $a_{lk} (\neq 0)$ drept element pivot în prima etapă:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \ldots + a_{1k}x_k + \ldots + a_{1n}x_n &= 1 \cdot y_1 + \ldots + 0 \cdot y_l + \ldots + 0 \cdot y_n, \\ &\vdots \\ a_{l1}x_1 + a_{l2}x_2 + \ldots + a_{lk}x_k + \ldots + a_{ln}x_n &= 0 \cdot y_1 + \ldots + 1 \cdot y_l + \ldots + 0 \cdot y_n, \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \ldots + a_{nk}x_k + \ldots + a_{nn}x_n &= 0 \cdot y_1 + \ldots + 0 \cdot y_l + \ldots + 1 \cdot y_n. \end{aligned} \tag{2.21}$$

Mai întîi împărţim ecuaţia întîi cu a_{lk}. Apoi înmulţind-o cu $-a_{ik}$ şi adăugînd-o la ecuaţia a i-a ($i = 1, 2, \ldots, n;\ i \neq l$), obţinem

$$\begin{aligned}
a_{11}^{(1)}x_1 + \ldots + \quad 0 \quad + \ldots + a_{1n}^{(1)}x_n &= 1 \cdot y_1 + \ldots + \frac{a_{1k}}{a_{lk}} y_l + \ldots + 0 \cdot y_n, \\
a_{l1}^{(1)}x_1 + \ldots + 1 \cdot x_k + \ldots + a_{ln}^{(1)}x_n &= 0 \cdot y_1 + \ldots + \frac{1}{a_{lk}} y_l + \ldots + 0 \cdot y_n, \\
\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad & \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\
a_{n1}^{(1)}x_1 + \ldots + \quad 0 \quad + \ldots + a_{nn}^{(1)}x_n &= 0 \cdot y_1 + \ldots + \frac{a_{nk}}{a_{lk}} y_l + \ldots + 1 \cdot y_n,
\end{aligned} \tag{2.22}$$

iar

$$a_{ij}^{(1)} = a_{ij} - \frac{a_{ik}a_{lj}}{a_{lk}}. \tag{2.23}$$

Alegînd succesiv n elemente pivot şi făcînd eliminările, ajungem la soluţia problemei.

Procedeul expus a fost dat pentru a arăta mai clar şi ce operaţii trebuie efectuate. Dacă se examinează mai atent acest procedeu se poate observa că în practică el se poate scrie mai compact, ceea ce se şi face de obicei, îndeosebi la aplicarea procedeului la calculatoare. Deoarece mai departe vom avea nevoie de un astfel de mod de scriere la expunerea problemei programării liniare, ne vom opri mai amănunţit asupra acestuia. În general, vom studia un sistem cu matrice dreptunghiulară şi vom folosi modul de scriere adoptat la studiul problemei programării liniare.

Acest procedeu se reduce la următoarele. Partea stîngă a ecuaţiilor din sistemele algebrice liniare pot fi considerate ca *forme liniare*

$$z_i = a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \ldots + a_{in}x_n, \tag{2.24}$$

care primesc valori numerice determinate la valori date ale variabilelor $x_1, x_2, \ldots, x_n$. În loc să rezolvăm sistemele de ecuaţii liniare pentru $z_i = y_i$ fixaţi, putem studia problema existenţei soluţiilor la intervale date ale modificării formelor liniare, ale existenţei soluţiilor pe un plan în spaţiu ş.a.m.d. De aceea, mai departe, în locul notaţiei y_i vom scrie z_i, înţelegînd prin z_i oricare din valorile formei liniare admise de condiţiile problemei.

Cu acestea, fie sistemul de forme liniare (2.24). Îl scriem sub forma

$$\begin{array}{r|l}
 & x_1 \ldots x_k \ldots x_n \\
\hline
z_1 = & a_{11} \ldots a_{1k} \ldots a_{1n} \\
 & \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\
z_l = & a_{l1} \ldots a_{lk} \ldots a_{ln} \\
 & \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\
z_m = & a_{m1} \ldots a_{mk} \ldots a_{mn}
\end{array} \tag{2.25}$$

și aplicăm procedeul de eliminare al lui Jordan cu a_{lk} drept element pivot. Vom proceda în felul următor: exprimăm necunoscuta x_k din ecuația întîi prin celelalte necunoscute z_l:

$$x_k = -\frac{a_{l1}}{a_{lk}} x_1 - \ldots - \frac{a_{l,\,k-1}}{a_{lk}} x_{k-1} + \frac{1}{a_{lk}} z_l - \frac{a_{l,\,k+1}}{a_{lk}} x_{k+1} - \ldots - \frac{a_{ln}}{a_{lk}} x_n. \quad (2.26)$$

Caracteristic în această expresie este faptul că, în partea dreaptă, pe locul k stă $\frac{1}{a_{lk}} z_l$, „înlocuind" pe x_k. Înlocuim acum pe x_k în toate celelalte ecuații, adică eliminăm pe x_k din toate aceste ecuații, păstrînd în schimb termenul cu z_l pe locul k în fiecare din ele.

Sistemul (2.25) trece atunci în următorul:

$$\begin{array}{r|ccccc} & x_1 & \ldots & z_l & \ldots & x_n \\ \hline z_1 = & a_{11}^{(1)} & \ldots & a_{1k}/a_{lk} & \ldots & a_{1n}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ x_k = & -a_{l1}/a_{lk} & \ldots & 1/a_{lk} & \ldots & -a_{ln}/a_{lk} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ z_m = & a_{m1}^{(1)} & \ldots & a_{mk}/a_{lk} & \ldots & a_{mn}^{(1)} \end{array}, \quad (2.27)$$

unde

$$a_{ij}^{(1)} = a_{ij} - \frac{a_{ik}a_{lj}}{a_{lk}} = \frac{a_{ij}a_{lk} - a_{ik}a_{lj}}{a_{lk}} \qquad (i \neq l,\ j \neq k).$$

Astfel, în urma etapei de eliminare cu elementul pivot a_{lk}, forma z_l se dovedește deplasată în sus, adică în rîndul necunoscutelor, iar x_k a trecut în jos, în rîndul formelor liniare.

Dacă se compară (2.27) și (2.25) putem formula regula de trecere de la matricea inițială **A** la matricea $\mathbf{A}_1$, care se obține în prima etapă de eliminare:

a) elementul pivot se înlocuiește cu unitatea (înmulțirea cu $1/a_{lk}$ o efectuăm mai tîrziu);

b) celelalte elemente din coloana pivot nu se modifică;

c) celelalte elemente din linia pivot se înmulțesc cu -1;

d) elementele a_{ij} din celelalte linii și coloane se înlocuiesc cu $a_{ij}a_{lk} - a_{ik}a_{lj}$;

e) în matricea obținută, toate elementele se înmulțesc cu $1/a_{lk}$.

Dacă se compară acest mod de eliminare cu cel expus pentru metoda lui Jordan (2.21→2.23), se ajunge la concluzia că o etapă a eliminării după metoda lui Jordan este îndeplinită cu elementul pivot a_{lk}. Etapa este completată de faptul că coloana k a matricii obținute este înlocuită cu coloana k a matricii din partea dreaptă a sistemului (2.22). Apoi, această coloană și linia a l-a se înmulțesc suplimentar cu -1. Rezultatul final se înscrie într-o matrice.

Efectuînd etapele a 2-a, a 3-a ş.a.m.d. ale eliminărilor prin metoda lui Jordan, putem deplasa în sus formele z_l, iar necunoscutele x_k în jos. Apare întrebarea, cînd se termină procesul de eliminare? Răspunsul este destul de clar: cînd se epuizează toate liniile şi coloanele în vederea alegerii elementelor pivot. Dacă se ţine seama de forma concretă a matricii **A**, răspunsul este următorul.

1. Dacă toate formele liniare ale sistemului (2.24) sînt liniar independente, adică dacă **A** este matricea unui sistem determinat sau subdeterminat ($m \leqslant n$, $\rho(\mathbf{A}) = m$), atunci efectuînd m etape de eliminare prin metoda lui Jordan, toate cele m variabile dependente (forme liniare) $z_1, z_2, \ldots, z_m$ se pot transforma în variabile independente sau, cu alte cuvinte, pot fi deplasate, în tabele date, în sus. Acest rezultat se numeşte teorema lui Steinitz. Totodată, aşa cum rezultă din examinarea preliminară a metodei pentru sistemele determinate (pentru care **A** este o matrice pătrată, nesingulară) matricea din etapa a m-a,

$$
\begin{array}{r|llll}
 & z_{j_1} & z_{j_2} & \ldots & z_{j_n} \\
\hline
x_{i_1} = & b_{11} & b_{12} & \ldots & b_{1n} \\
x_{i_2} = & b_{21} & b_{22} & \ldots & b_{2n} \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\
x_{i_n} = & b_{n1} & b_{n2} & \ldots & b_{nn}
\end{array} \tag{2.28}
$$

este matricea $\mathbf{A}^{-1}$ pînă la ordinea liniilor şi coloanelor, determinată de dispunerea în tabel a variabilelor $x_{i_1}, \ldots, x_{i_n}$ şi $z_{j_1}, \ldots, z_{j_n}$. Soluţiile sistemului de ecuaţii liniare au forma

$$
\begin{aligned}
x_{i_1} &= b_{11}z_{j_1} + b_{12}z_{j_2} + \ldots + b_{1n}z_{j_n}, \\
\vdots \quad & \quad \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\
x_{i_n} &= b_{n1}z_{j_1} + b_{n2}z_{j_2} + \ldots + b_{nn}z_{j_n}.
\end{aligned} \tag{2.29}
$$

Pentru un sistem subdeterminat, după încheierea procesului tabelul are forma

$$
\begin{array}{r|llllllll}
 & z_1 & z_2 & \ldots & z_m & x_{m+1} & \ldots & x_n \\
\hline
x_1 = & b_{11} & b_{12} & \ldots & b_{1m} & b_{1,\,m+1} & \ldots & b_{1n} \\
x_2 = & b_{21} & b_{22} & \ldots & b_{2m} & b_{2,\,m+1} & \ldots & b_{2n} \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\
x_m = & b_{m1} & b_{m2} & \ldots & b_{mm} & b_{m,\,m+1} & \ldots & b_{mn}
\end{array} \tag{2.30}
$$

astfel că $x_1, x_2, \ldots, x_m$ se exprimă prin $z_1, z_2, \ldots, z_m$ şi prin celelalte variabile $x_{m+1}, \ldots, x_n$.

2. Dacă **A** este matricea unui sistem supradeterminat ($m > n$ și $\rho(\mathbf{A}) = n$), procesul se va încheia cu un tabel de forma

$$\begin{array}{rc|llll}
 & & z_1 & z_2 & \dots & z_n \\
\hline
x_1 & = & b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\
\vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\
x_n & = & b_{n1} & b_{n2} & \dots & b_{nn} \\
z_{n+1} & = & b_{n+1,1} & b_{n+1,2} & \dots & b_{n+1,n} \\
\vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\
z_m & = & b_{m1} & b_{m2} & & b_{mn}
\end{array} \tag{2.31}$$

astfel că toți x_i se exprimă prin $z_1, \dots, z_n$ și, în afară de aceasta, se obțin relațiile

$$z_{n+i} = b_{n+i,1}z_1 + b_{n+i,2}z_2 + \dots + b_{n+i,n}z_n, \tag{2.32}$$

care leagă formele dependente de cele independente.

3. Dacă **A** este o matrice de dimensiuni $m \times n$, cînd $\rho(\mathbf{A}) = k < m, n$, procesul se va încheia cu un tabel de forma

$$\begin{array}{rc|llll}
 & & z_1 \ \dots & z_k & x_{k+1} & \dots \ x_n \\
\hline
x_1 & = & b_{11} \ \dots & b_{1k} & b_{1,k+1} & \dots \ b_{1n} \\
\vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
x_k & = & b_{k1} \ \dots & b_{kk} & b_{k,k+1} & \dots \ b_{kn} \\
z_{k+1} & = & b_{k+1,1} \dots & b_{k+1,k} & 0 & \dots \ 0 \\
\vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
z_m & = & b_{m1} \ \dots & b_{mk} & 0 & \dots \ 0
\end{array} \tag{2.33}$$

Totodată, se obțin necunoscutele $x_1, x_2, \dots, x_k$ exprimate prin $z_1, z_2, \dots, z_k$ și $x_{k+1}, \dots, x_n$. În afară de aceasta, se obțin relații liniare evidente între formele (2.32).

Exemplul 1. Să se afle soluțiile sistemului

$$\begin{aligned}
2x_1 + x_2 - 3x_3 &= 9,\\
x_1 - x_2 + 2x_3 &= -5,\\
3x_1 - 4x_2 - x_3 &= -12
\end{aligned}$$

și matricea inversă a matricii coeficienților (dacă $\mathbf{A}^{-1}$ există).

Scriem tabelul inițial pentru formele liniare

		x_1	x_2	x_3
	$z_1 =$	2	1	−3
A	$z_2 =$	1	−1	2
	$z_3 =$	3	−4	−1

şi luăm drept element pivot elementul a_{12}. Conform regulei date mai sus, scriem tabelul după prima etapă:

		x_1	z_1	x_3
	$x_2 =$	-2	1	3
A_1	$z_2 =$	3	-1	-1
	$z_3 =$	11	-4	-13

A doua etapă o efectuăm cu elementul pivot $a_{23}^{(1)}$:

		x_1	z_1	z_2
	$x_2 =$	7	-2	-3
A_2	$x_3 =$	3	-1	-1
	$z_3 =$	-28	9	$13.$

Drept element pivot în cea de a treia etapă trebuie să fie luat $a_{31}^{(2)}$. După efectuarea eliminărilor, obţinem

		z_3	z_1	z_2
	$x_2 =$	$-7/28$	$7/28$	$7/28$
A_3	$x_3 =$	$-3/28$	$-1/28$	$11/28$
	$x_1 =$	$-1/28$	$9/28$	$13/28$

Această matrice se deosebeşte de A^{-1} prin numerotarea liniilor şi coloanelor. Schimbîndu-i numerotarea în ordinea indicilor crescători, obţinem în final

$$A^{-1} = \begin{Vmatrix} 9/28 & 13/28 & -1/28 \\ 7/28 & 7/28 & -7/28 \\ -1/28 & 11/28 & -3/28 \end{Vmatrix}.$$

Înmulţind A^{-1} cu vectorul-coloană al termenilor liberi Y, găsim soluţiile sistemului:

$$x_1 = 1; \; x_2 = 4; \; x_3 = -1.$$

Exemplul 2. Să se determine rangul matricii şi relaţiile liniare (dacă există) ale sistemului de forme liniare

	x_1	x_2	x_3
$z_1 =$	1	3	-3
$z_2 =$	4	-1	14
$z_3 =$	-2	-1	-4
$z_4 =$	3	2	$5.$

Dependenţele liniare evident există, deoarece $m > n$.

În prima etapă, drept element pivot alegem pe a_{11}. Efectuînd excluderea, obținem

		z_1	x_1	x_3
$\mathbf{A}_1$	$x_1 =$	1	-3	3
	$z_2 =$	4	-13	26
	$z_3 =$	-2	5	-10
	$z_4 =$	3	-7	14

În cea de a doua etapă alegem pe $a_{22}^{(1)}$ drept element pivot. Efectuînd eliminarea obținem

		z_1	z_2	z_3
$\mathbf{A}_2$	$x_1 =$	$1/13$	$3/13$	-3
	$x_2 =$	$4/13$	$-1/13$	2
	$z_3 =$	$-6/13$	$-5/13$	0
	$z_4 =$	$11/13$	$7/13$	0 .

Cu aceasta se încheie etapele eliminării deoarece elementele din $\mathbf{A}_2$ care ar putea fi luat drept elemente pivot, anume $a_{33}^{(2)}$ și $a_{43}^{(2)}$, sînt nule. Rangul lui $\mathbf{A}$ este deci egal cu 2; dependența liniară care există între forme apare astfel:

$$z_3 = -6/13 z_1 - 5/13 z_2,$$
$$z_4 = 11/13 z_1 + 7/13 z_2.$$

În unele variante calculatorii ale metodei lui Jordan de eliminare, de exemplu în metoda Simplex, se cere să lipsească completarea la schema inițială a lui Jordan indicată la p. 103, anume înmulțirea cu -1 a coloanei k a matricii din partea dreaptă și a liniei l a sistemului. Cu alte cuvinte, se cere ca elementele liniei pivot să-și păstreze semnul, iar elementele coloanei pivot să și-l schimbe. În aceste cazuri se folosesc metodele lui Jordan de eliminare modificate, cu ajutorul cărora sistemul (2.24) se scrie sub forma

$$z = -a_{i1}(-x_1) - a_{i2}(-x_2) - \dots - a_{in}(-x_n) \; (i = 1, 2, \dots, m) \quad (2.33)$$

și se alcătuiește tabelul inițial

$$\begin{array}{r|ccccc} & -x_1 & -x_2 & \dots -x_k & \dots & -x_n \\ \hline z_1 = & -a_{11} & -a_{12} \dots & -a_{1k} & \dots & -a_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ z_l = & -a_{l1} & -a_{l2} \dots & -a_{lk} & \dots & -a_{ln} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ z_m = & -a_{m1} & -a_{m2} \dots & -a_{mk} & \dots & -a_{mn} \end{array} \quad (2.34)$$

Regula de execuţie a etapei de eliminare a lui Jordan modificate va fi următoarea:

a) elementul pivot $-a_{lk}$ se înlocuieşte cu unitatea;
b) celelalte elemente din coloana pivot se înmulţesc cu -1;
c) celelalte elemente din linia pivot nu se modifică;
d) elementele $(-a_{ij})$ din celelalte linii şi coloane trec în $a_{ij}a_{lk} - a_{ik}a_{lj}$;
e) în matricea obţinută, toate elementele se înmulţesc cu $-1/a_{lk}$.

Metoda transformărilor ortogonale

În încheierea acestui paragraf ne vom opri pe scurt asupra încă unei metode de eliminare, numită metoda transformărilor ortogonale. Aceasta nu este prea larg folosită la rezolvarea sistemelor de ecuaţii liniare, totuşi este necesară pentru înţelegerea materialului din paragraful următor.

Nu ne vom opri asupra diferitelor modificări şi scheme de calcul, ci vom lămuri numai principiile generale de construcţie a metodei.

Vom numi matrice elementară de rotaţie o matrice ortogonală $\mathbf{S}_{ij}$, de forma

$$\mathbf{S}_{ij} = \begin{Vmatrix} 1 \ldots & 0 & \ldots & 0 & \ldots 0 \\ & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 \ldots & \cos\varphi & \ldots - & \sin\varphi & \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 \ldots & \sin\varphi & \ldots & \cos\varphi & \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 \ldots & 0 & \ldots & 0 & \ldots 1 \end{Vmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \leftarrow i \\ \\ \leftarrow j \\ \\ \\ \end{matrix}, \quad (i < j). \tag{2.35}$$

(coloanele i şi j marcate cu săgeţi deasupra)

În această matrice, elementele de pe diagonala principală sînt egale cu 1, în afară de cele din liniile cu indicii i şi j, care sînt egale cu $\cos\varphi$; elementul de la intersecţia liniei i cu coloana j este egal cu $-\sin\varphi$; elementul de la intersecţia liniei j cu coloana i este egal cu $\sin\varphi$; celelalte elemente sînt nule. Unghiul φ într-o astfel de matrice este oarecare.

La înmulţirea la stînga a matricii $\mathbf{A}$ cu $\mathbf{S}_{ij}$, nici o linie din $\mathbf{A}$ nu se modifică în afară de liniile cu indicii i şi j. Aceste linii (pe care le notăm cu $\mathbf{A}_i^T$ şi $\mathbf{A}_j^T$) trec în

$$\mathbf{A}_i^T \to \mathbf{A}_i^{T\prime} = \cos\varphi\, \mathbf{A}_i^T - \sin\varphi\, \mathbf{A}_j^T,$$
$$\mathbf{A}_j^T \to \mathbf{A}_j^{T\prime} = \sin\varphi\, \mathbf{A}^T + \cos\varphi\, \mathbf{A}^T. \tag{2.36}$$

În urma înmulţirii la stînga a lui $\mathbf{A}$ cu $\mathbf{S}_{ij}$ şi printr-o alegere convenabilă a lui φ, se poate elimina întotdeauna din aceste linii ale matricii $\mathbf{A}$ un element oarecare diferit de zero. Să presupunem că vrem să eliminăm elementul a_{jk}, adică să obţinem ca elementul k din linia $\mathbf{A}_j^T$ să fie egal cu zero:

$$a'_{jk} = \sin\varphi \cdot a_{ik} + \cos\varphi \cdot a_{jk} = 0.$$

Pentru aceasta este suficient să alegem

$$\cos\varphi = \frac{a_{ik}}{\sqrt{a_{ik}^2 + a_{jk}^2}}, \quad \sin\varphi = \frac{-a_{jk}}{\sqrt{a_{ik}^2 + a_{jk}^2}}. \tag{2.37}$$

Înmulțirea succesivă la stînga a lui **A** cu matricile $\mathbf{S}_{ij}$, efectuată astfel ca fiecare nouă înmulțire să nu strice elementele nule obținute mai înainte, permit să se elimine etapă cu etapă elementele nenule ale matricii **A**, care nu se află pe diagonală.

Eliminînd, de exemplu, elementele de sub diagonala principală, putem aduce matricea pătrată nesingulară **A** la o formă dreptunghiulară superioară. Aplicînd același procedeu matricii dreptunghiulare **A** de dimensiuni $m \times n$ ($m < n$, $\rho(\mathbf{A}) = m$), se poate reduce **A** la forma trapezoidală:

(Elementele hașurate sînt cele care pot fi diferite de zero). Matricea **A**, avînd numărul de linii m mai mare decît numărul de coloane n și rangul egal cu numărul coloanelor, poate fi adusă la forma

unde în blocul pătratic superior este situată matricea triunghiulară superioară, iar în blocul inferior — matricea nulă de dimensiuni $(m - n) \times n$.

La astfel de transformări, așa cum am spus, matricea **A** se înmulțește succesiv la stînga cu matricile ortogonale $\mathbf{S}_{ij}$. În urma înmulțirilor efectuate, **A** trece în **SA**, unde **S** este produsul matricilor de transformare. Produsul unor matrici ortogonale este tot o matrice ortogonală, deci **S** este ortogonală. Fie un sistem de ecuații liniare $\mathbf{AX} = \mathbf{Y}$, atunci, în urma înmulțirilor efectuate, acesta va trece într-un sistem echivalent (**S** fiind matrice pătrată nesingulară, înmulțirea lui **A** cu aceasta nu modifică rangul matricii **A**):

$$\mathbf{SAX} = \mathbf{SY} = \mathbf{B}. \tag{2.38}$$

Este esențial faptul că, fiind ortogonală, **S** nu schimbă soluția generalizată pentru un sistem supradeterminat (în sensul metodei celor mai mici pătrate), iar pentru un sistem subdeterminat nu schimbă soluția normală.

3. Metoda celor mai mici pătrate. Tratare statistic-probabilistică

Sistemele supradeterminate,

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y}, \tag{3.1}$$

avînd matricea **A** a coeficienţilor de dimensiuni $m \times n$ $(m > n,\ \rho(\mathbf{A}) = n)$, sînt în cazul general incompatibile. Drept soluţie generalizată pentru acestea se caută un astfel de vector **X** cu care să se obţină cea mai bună aproximare $\mathbf{Y}' = \mathbf{AX}$ a vectorului **Y** în raport cu norma dată. Dacă norma este euclidiană, vectorul **X** se determină din sistemul de ecuaţii liniare

$$\mathbf{A}^T\mathbf{AX} = \mathbf{A}^T\mathbf{Y}, \tag{3.2}$$

în care caz suma pătratelor abaterilor, $(\sum_j a_{ij}x_j - y_i)^2$, atinge un minim. Aceasta înseamnă că printre vectorii $\mathbf{Y}'$ pentru care sistemul (3.1) ar fi compatibil, se află un astfel de vector a cărui distanţă $\| \mathbf{Y}' - \mathbf{Y} \|$ pînă la vectorul **Y** este minimă. Pentru sistemele supradeterminate, vectorul **Y** se notează de obicei cu $\tilde{\mathbf{Y}}$, iar $\mathbf{Y}'$ cu $\hat{\mathbf{Y}}$.

Să presupunem că vectorul **Y** este format din mărimi experimentale, fiecare determinată cu o anumită eroare. Ne-am putea gîndi că vectorul real **Y** este astfel încît cu el sistemul (3.1) este compatibil, această compatibilitate distrugîndu-se datorită erorilor experimentale.

Putem considera atunci că erorile diferitelor măsurători sînt întîmplătoare iar fiecare element $\tilde{y}_i$ al vectorului $\tilde{\mathbf{Y}}$ este format dintr-o valoare reală oarecare y_i, plus o eroare întîmplătoare Δ_i:

$$\tilde{y}_i = y_i + \Delta_i. \tag{3.3}$$

Deci mărimile $\tilde{y}_i$ sînt aleatoare, adică pot lua în urma unui experiment diferite valori.

Într-un asemenea context căutarea celei mai bune aproximări arată că, în raport cu seria de măsurători experimentale ale mărimilor aleatoare $\tilde{y}_i$, care sînt funcţii liniare de variabilele oarecare x_j, trebuie să se evalueze atît variabilele x_j, cît şi valorile reale ale mărimilor y_i. Coeficienţii a_{ij} ai relaţiei liniare se presupun în acest caz cunoscuţi şi fixaţi. Dacă valorile variabilelor $\hat{x}_j$ se determină din setul de mărimi aleatoare $\tilde{y}_i$, atunci şi ele sînt mărimi aleatoare. Rezolvarea problemei găsirii valorilor şi a exactităţii lor se face cu ajutorul tratamentului statistico-probabilistic.

Erori de măsurare şi aproximări

Erorile experimentale pot fi întîmplătoare şi sistematice. La găsirea soluţiei generalizate a sistemului (3.1), care dă cea mai bună aproximare pentru vectorul **Y**, încercăm să eliminăm erorile întîmplătoare. Dacă

un grup oarecare de date experimentale $\tilde{y}_i$ conţine una şi aceeaşi eroare sistematică, atunci aceasta poate fi inclusă printre necunoscutele care se determină, înlocuind fiecare ecuaţie a sistemului iniţial, care se referă la acest grup de date, prin ecuaţia

$$\hat{y}_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j + x_{n+1}, \tag{3.4}$$

unde x_{n+1} este mărimea erorii sistematice.

Cînd numărul de ecuaţii în sistem este egal cu numărul necunoscutelor ($m = n$, $\rho(\mathbf{A}) = n$), erorile vor intra în întregime în soluţie. Totodată, cel puţin pentru compensarea parţială a erorilor şi ridicarea preciziei evaluării, numărul datelor experimentale se ia mai mare decît numărul variabilelor x_j.

În afară de erorile experimentale, o cauză a incompatibilităţii sistemului (3.1) poate fi de asemenea caracterul inexact al aproximării mărimii y din forma liniară. De exemplu, dacă proprietăţile fizico-chimice ale unor combinaţii chimice se dau sub formă de funcţii liniare de un număr finit de variabile, care caracterizează structura moleculelor acestor combinaţii, atunci astfel de funcţii vor fi aproximative*. În acest caz $\tilde{y}_i = y_i + \Delta_i + \delta_i$, unde Δ_i este eroarea întîmplătoare iar δ_i este eroarea de aproximare. Oricare două din cele trei mărimi y_i, Δ_i şi δ_i pot fi luate ca necunoscute pentru un $\tilde{y}_i$ dat. Astfel, în sistemul (3.1) sînt într-adevăr mai multe necunoscute decît ecuaţii. Din acest punct de vedere sistemul este mai degrabă subdeterminat decît supradeterminat. Soluţia lui nu este unică. Valorile variabilelor x_i pot fi date în mod arbitrar. Atunci eroarea totală v_i se află din ecuaţiile

$$\mathbf{V} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \tilde{\mathbf{Y}}. \tag{3.5}$$

Erorile δ_i pot fi date, apoi încercăm să găsim pe $\hat{\mathbf{X}}$ şi Δ_i ş.a.m.d.

Datorită acestei determinări, valorile necunoscutelor $x_1, x_2, \ldots, x_n$ se aleg astfel încît componentele vectorului abaterilor $\mathbf{V}$ să satisfacă nişte condiţii suplimentare, de exemplu, vectorul $\mathbf{V}$ să fie minim în raport cu norma dată. Dacă pentru toate problemele concrete (sau cel puţin pentru grupe de probleme apropiate) vrem să obţinem o concordanţă consistentă, atunci putem vorbi numai de unele restricţii globale impuse vectorului abaterilor $\mathbf{V}$, restricţii care au un caracter general.

Nu se poate da un criteriu unic de alegere a acestor restricţii. Folosind anumite consideraţii dintre diferitele variante pot fi alese cele care prezintă mai multă încredere, care corespund mai bine condiţiilor de efectuare a experimentului. Totuşi, asemenea restricţii care să prezinte încredere pot fi mai multe (cum se şi întîmplă de regulă). Varianta finală

* O eroare de aproximare există întotdeauna, deoarece orice formulă în raport cu care se face aproximarea este în final aproximativă. (*N.A.*)

se poate alege numai după o analiză detaliată a modului de prelucrare a datelor pentru cazul diferitelor restricţii. Printre restricţiile cele mai frecvente (modul de a defini norma) trebuie remarcate minimizarea sumei pătratelor abaterilor (discrepanţelor) v_i sau a sumei modulelor abaterilor, minimizarea abaterilor maxime, minimizarea sumei normate a pătratelor abaterilor cu factori de normare egali, de exemplu, cu valorile inverse ale dispersiilor, condiţionate de eroarea experimentală. De asemenea îşi găseşte aplicare criteriul minimului sumei pătratelor logaritmilor lui v_i.

În general valorile necunoscutelor x_j, calculate cu diferite restricţii se deosebesc între ele. Componentele vectorului $\hat{\mathbf{X}}$, determinate de setul de mărimi experimentale $\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \ldots, \tilde{y}_m$ şi de modul de a impune condiţii vectorului abaterilor **V**, se numesc estimatori ai parametrilor x_1, $x_2, \ldots, x_n$. Aşa cum am menţionat, aceşti estimatori sînt mărimi aleatoare şi se notează de obicei cu $\hat{x}_j$.

Funcţia densitate şi funcţia de repartiţie. Estimaţii*

Orice mărime aleatoare se caracterizează în statistica matematică prin funcţia densitate de probabilitate sau funcţia de repartiţie a probabilităţii şi prin momentele mărimii aleatoare (speranţa matematică, dispersia şi altele). Vom aminti definiţiile acestor mărimi.

1. Fie $f(x)$ o funcţie reală definită pe un domeniu $D \subset \mathcal{R}$. Dacă au loc proprietăţile:

$$f(x) \geqslant 0 \text{ pentru orice } x \in D \text{ şi } \int_D f(x)\mathrm{d}x = 1,$$

atunci $f(x)$ este o *densitate de probabilitate.*

Această funcţie se mai numeşte funcţie de densitate a mărimii aleatoare x. Rolul său este de a defini toate celelalte caracteristici ale mărimii aleatoare. Funcţia densitate poate depinde, în afară de variabila x şi de unii parametri θ, notîndu-se $f(x/\theta)$; prin x se pot înţelege una sau mai multe variabile.

2. *Funcţia de repartiţie a variabilei aleatoare* x, este funcţia care măsoară probabilitatea ca x să ia orice valoare de la $-\infty$ la x:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x} f(t)\,\mathrm{d}t\,, \tag{3.6}$$

cînd $x = +\infty$, $F(x) = 1$ (eveniment sigur). Funcţia $F(x)$ se numeşte de asemenea lege de repartiţie sau repartiţia variabilei aleatoare x.

* Cititorul poate găsi o tratare riguroasă a acestor probleme în M. IOSIFESCU, GH. MIHOC ş.a., *Teoria probabilităţilor şi statistica matematică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1961. (*N.T.*)

3. *Speranța matematică a mărimii aleatoare* sau valoarea medie a lui x, ținînd seama de probabilitatea P de realizare a fiecărei valori, sau, dacă x poate lua orice valori, ținînd seama de densitatea de probabilitate de realizare a acestei valori:

$$\mu = F(x) = \sum^{m} x_k P(x = x_k), \tag{3.7}$$

în cazul unui număr finit de valori aleatoare x ($x_1, x_2, ..., x_n$) sau

$$\mu \equiv E(x) = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x)\,\mathrm{d}x, \tag{3.8}$$

în cazul unei repartiții continue a mărimii aleatoare*.

4. *Dispersia* sau *al doilea moment* al mărimii aleatoare este speranța matematică a abaterii pătratice x față de speranța matematică μ a acestuia:

$$D(x) \equiv \sigma^2(x) = E[(x - \mu)^2]. \tag{3.9}$$

Rădăcina pătrată a dispersiei se numește abatere medie pătratică σ. În afară de aceasta mai sînt necesare următoarele definiții.

5. Se numește *estimator nedeplasat al mărimii aleatoare* x o statistică $\hat{x}$ a cărei speranță matematică $E(\hat{x})$ este egală cu însăși mărimea care se determină și pentru care $\lim\limits_{m\to\infty} \sigma^2(\hat{x}) = 0$.

Noțiunea de estimator nedeplasat se dovedește a fi esențială în cazul în care există, de exemplu, o funcție de o mărime aleatoare, $g(x)$. Înlocuind în aceasta pe $E(\hat{x})$ obținem un estimator oarecare pentru speranța matematică $g[E(\hat{x})]$, care în general nu coincide cu $E[g(\hat{x})]$.

6. Estimatorul nedeplasat cu cea mai mică dispersie se numește *estimator eficient*.

Măsura cantitativă a exactității estimatorului este *eficiența* acestuia e, care se determină ca relație între dispersia estimatorului eficient și dispersia estimatorului dat: $0 < e \leqslant 1$, iar pentru valoarea efectivă $e = 1$.

O astfel de clasificare a estimatorilor este cea mai convenabilă pentru cazul unui număr mic de măsurări (selecții de volum mic). La un număr suficient de mare de măsurări se introduc așa-numiții estimatori asimptotici.

7. Estimatorul *asimptotic nedeplasat* se numește estimatorul pentru care speranța matematică este egală chiar cu mărimea de determinat la un număr mare de măsurări m ($m \to \infty$),

$$E(\hat{x}) \to x \text{ cînd } m \to \infty \text{ și } \lim_{m\to\infty} \sigma^2(\hat{x}) = 0.$$

---

* Este vorba de exprimarea valorii medii pentru variabile aleatoare discrete, respectiv continue. (*N.T.*)

8. Estimatorul *asimptotic eficient* este estimatorul pentru care eficacitatea e tinde către 1 atunci cînd volumul selecției crește:

$$e \to 1 \text{ cînd } m \to \infty.$$

Principiul verosimilității maxime

Vom folosi mai departe rezultate ale statisticii matematice pe care nu le vom demonstra, trimiţînd cititorul la literatura de specialitate (vezi, de exemplu, [7, 8]). Descrierea amănunțită a teoriei statisticii matematice nu intră în obiectul acestei expuneri. Ea trebuie privită ca o concisă prezentare a acelor noţiuni şi rezultate de bază care vor fi folosite în capitolele următoare.

O atenţie deosebită se acordă metodei celor mai mici pătrate şi altor metode asemănătoare de evaluare a soluțiilor generalizate ale sistemelor algebrice supradeterminate. Vom presupune în continuare că mărimile aleatoare pot lua orice valori pe toată axa numerelor sau pe o porțiune a acesteia, în aşa fel încît să poată fi caracterizate prin funcţii densitate $f(x)$. Dacă există nişte mărimi aleatoare $x_1, x_2, \ldots, x_n$, atunci pentru acestea există o densitate de probabilitate comună (funcţia densitate) $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, iar

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} f(x_1, \ldots, x_n)\, dx_1 \ldots dx_n = 1.$$

Mărimile aleatoare se numesc *independente* dacă probabilitatea de realizare a uneia dintre mărimi nu depinde de probabilităţile de realizare a celorlalte mărimi. Deoarece pentru evenimente aleatoare probabilitatea de realizare a acestora este egală cu produsul probabilităţilor fiecărui eveniment, atunci pentru mărimile aleatoare *independente* avem

$$f(x_1, x_2, \ldots, x_n) = g_1(x_1)\, g_2(x_2) \ldots g_n(x_n). \tag{3.10}$$

Dacă (3.10) este îndeplinită, atunci pot fi demonstrate fără greutate două teoreme importante.

Teorema 1. *Speranța matematică a unei combinații liniare a unor mărimi aleatoare independente este egală cu aceeași combinație liniară a speranțelor matematice ale acestora*

$$E(a_1x_1 + a_2x_2 + \ldots + a_nx_n) = a_1E(x_1) + a_2E(x_2) + \ldots + a_nE(x_n). \tag{3.11}$$

Teorema 2. *Dispersia unei combinații liniare a unor mărimi aleatoare independente este egală cu combinația liniară a dispersiilor acestora:*

$$D(a_1x_1 + a_2x_2 + \ldots + a_nx_n) = a_1^2D(x_1) + a_2^2D(x_2) + \ldots + a_n^2D(x_n). \tag{3.12}$$

Dacă drept mărimi aleatoare y_i sînt luate rezultatele măsurării unei mărimi y oarecare, astfel că apariţia fiecărei valori y_i se supune uneia şi aceleiaşi legi de distribuţie, atunci (3.10) va avea forma

$$\mathcal{Y}(\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \ldots, \tilde{y}_m) = g(\tilde{y}_1)g(\tilde{y}_2) \ldots g(\tilde{y}_m). \quad (3.13)$$

Funcţia $\mathcal{Y}$ este densitatea de probabilitate de obţinere, cînd se efectuează m măsurători, un set (o selecţie) de valori $\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \ldots, \tilde{y}_m$. Drept $\tilde{y}_i$ pot fi luate, de exemplu, erorile de măsurare Δ_i. Atunci $\mathcal{Y}(\Delta_1, \Delta_2, \ldots, \Delta_m)$ este densitatea de probabilitate de a obţine tocmai setul de erori dat. Sensul probabilistic menţionat pentru funcţia $\mathcal{Y}$ justifică denumirea acesteia: *funcţia de verosimilitate* (de selecţie). Cu cît este mai mare valoarea acestei funcţii, cu atît este mai probabilă, mai verosimilă apariţia setului corespunzător de mărimi aleatoare. La evaluarea parametrilor x_j din datele experimentale $\tilde{y}_i$, funcţia de verosimilitate se alcătuieşte pentru mărimile aleatoare $\hat{y}_i - \tilde{y}_i$. În particular, la evaluarea unor parametri x_j legaţi prin relaţii liniare de y_i, adică la găsirea unei soluţii generalizate a unui sistem supradeterminat de ecuaţii liniare, funcţia de verosimilitate se scrie pentru componentele vectorului abaterilor.

Vectorul $\hat{\mathbf{Y}}$ cu componentele $\hat{y}_1, \hat{y}_2, \ldots, \hat{y}_m$) care maximizează funcţia de verosimilitate (3.13) şi are cea mai probabilă totalitate de componente se numeşte *estimator al verosimilităţii maxime*, iar modul de estimare — *principiul de verosimilitate maximă*.

Estimatorii bazaţi pe principiul de verosimilitate maximă au următoarele proprietăţi importante:

1. Dacă există un estimator eficient, metoda verosimilităţii maxime dă tocmai acest estimator. Această proprietate a metodei nu depinde de volumul selecţiei, în particular ea se poate aplica şi pentru valori mici ale lui m.

2. Estimatorul verosimilităţii maxime este *asimptotic eficient*, iar cu anumite ipoteze — *asimptotic nedeplasat*. Astfel, pentru selecţii mari, estimarea pe baza principiului verosimilităţii maxime are exactitatea cea mai mare posibilă.

O dificultate în folosirea acestui procedeu constă în aceea că forma funcţiei de verosimilitate depinde de funcţia de densitate, cu alte cuvinte de legea de repartiţie a erorilor datelor experimentale. Aici există acelaşi arbitrar ca şi în alegerea normei la determinarea celei mai bune aproximări. Dependent de forma funcţiei de repartiţie se obţin diferiţi estimatori ceea ce duce la diferite metode de rezolvare a sistemelor de ecuaţii supradeterminate.

Exemplul 1. Dacă

$$g(v_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-v_i^2/2\sigma^2} \quad (3.14)$$

(σ — parametru), funcţia de verosimilitate are forma

$$\mathcal{Y} = g(v_1)\, g(v_2) \dots g(v_m) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\right)^m e^{-\sum_{i=1}^{m} v_i^2/2\sigma^2}$$

Maximul acestei funcţii este atins evident, atunci cînd suma $\sum_{i=1}^{m} v_i^2$ devine minimă şi pentru obţinerea estimatorului celui mai exact trebuie deci minimizată norma euclidiană a vectorului abaterilor.

Exemplul 2. Dacă

$$g(v_i) = \frac{1}{2\beta}\, e^{-|v_i|/\beta} \tag{3.15}$$

(β — parametru), funcţia de verosimilitate are forma

$$\mathcal{Y} = (2\beta)^{-m}\, e^{-\frac{1}{\beta}\sum_{i=1}^{m}|v_i|}$$

şi maximul ei se obţine atunci cînd suma modulelor abaterilor, $\sum_{i=1}^{m}|v_i|$, este minimă — norma sferică a vectorului abaterilor **V**.

Exemplul 3. Dacă

$$g(v_i) = \begin{cases} 0 & \text{cînd } v_i < a, \\ \dfrac{1}{b-a} & \text{cînd } a \leqslant v_i \leqslant b, \\ 0 & \text{cînd } v_i > b \end{cases} \tag{3.16}$$

(a şi b fiind numere oarecare, cu $a < b$), atunci

$$\mathcal{Y} = \frac{1}{(b-a)^m};$$

a şi b trebuie să fie astfel ca b să fie mai mare decît maximul mărimilor v_i, iar a — mai mic decît minimul acestor mărimi. Se poate arăta că în acest caz funcţia de verosimilitate îşi atinge maximul (dă cea mai mică valoare a numitorului) pentru o normă cubică a vectorului abaterilor.

Exemple de funcţii densitate

Funcţiile densitate se întîlnesc destul de des în diferite probleme de statistică. Vom indica proprietăţile fundamentale ale acestora (în concordanţă cu denumirea lor).

1. *Repartiția normală* a unei mărimi aleatoare x (legea normală de repartiție a lui Gauss) este determinată de funcția densitate

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}, \quad F(x) = N(\mu, \sigma^2). \tag{3.17}$$

În cazul legii normale de repartiție,

$$E(x) = \mu, \quad D(x) = \sigma^2.$$

2. *Repartiția lui Laplace*

$$f(x) = \frac{1}{2\beta} e^{-|x-\mu|/\beta} \quad (\beta > 0). \tag{3.18}$$

În acest caz,

$$E(x) = \mu, \quad D(x) = 2\beta^2.$$

3. *Repartiția uniformă*

$$f(x) = \begin{cases} 0 & \text{cînd } x < a, \\ \dfrac{1}{b-a} & \text{cînd } a \leqslant x \leqslant b, \\ 0 & \text{cînd } x > b \end{cases} \tag{3.19}$$

$(a < b)$. În acest caz,

$$E(x) = \frac{a+b}{2}, \quad D(x) = \frac{(b-a)^2}{12}.$$

Dacă trecem de la mărimea aleatoare x la o funcție oarecare $h(x)$, această funcție va fi de asemenea o mărime aleatoare și va avea o lege de repartiție, care, în general, se va deosebi de legea de repartiție a lui x.

În particular, dacă $x_1, x_2, \ldots, x_n$ sînt mărimi aleatoare independente, repartizate după legea normală $N(0,1)$, atunci suma pătratelor lor,

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^{n} x_i^2, \tag{3.20}$$

va fi de asemenea o mărime aleatoare, cu n grade de libertate, numită mărime χ^2. *Repartiția* χ^2 este determinată de funcția

$$f(\chi^2|n) = \frac{1}{\frac{n-1}{2}!2^{n/2}} (\chi^2)^{(n/2)-1} e^{-\chi^2/2}, \quad (0 \leqslant \chi^2 \leqslant \infty), \tag{3.21}$$

pentru care $E(\chi_k^2) = n$ și $D(\chi_k^2) = 2n$.

Dacă x_i sînt repartizate după legea normală $N(\mu, \sigma^2)$, astfel că speranța matematică a fiecărei mărimi x_i este μ, iar dispersia σ^2, atunci $\sum_{i=1}^{n} x_i^2$ este o mărime aleatoare, $\sigma^2 \chi_n^2$.

Suma pătratelor abaterilor x_i față de media lor,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i, \tag{3.22}$$

adică suma $\omega = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - n\bar{x}^2$, este o mărime aleatoare, cu $(n - 1)$ grade de libertate, proporțională cu χ^2: deoarece $x_i - \bar{x}$ sînt legate prin relația $\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x}) = 0$, atunci apare χ_{n-1}^2 și nu χ_n^2.

Mărimea aleatoare

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \tag{3.23}$$

se numește *dispersie de selecție* și este independentă de legea de repartiție a mărimilor x_i); în cazul unei legi normale de repartiție a mărimilor x_i și a $(n-k)$ grade de libertate, dispersia de selecție are o repartiție de tip $\sigma^2 \dfrac{\chi_{n-k}^2}{n-k}$, se supune repartiției χ^2. Observăm că pentru fiecare selecție, $\bar{x}$ se numește *medie de selecție*.

Un alt exemplu de modificare a legii de repartiție la trecerea de la o mărime aleatoare la o funcție de aceasta poate servi așa-numitul criteriu de verificare a selecției (sau statistică de tip t):

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{\bar{s}} = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{\sigma} \Bigg/ \sqrt{\frac{s^2}{\sigma^2}}, \tag{3.24}$$

unde s^2 este dispersia de selecție. Aici numărătorul fracției este repartizat după legea normală, numitorul — după legea de repartiție a rădăcinii pătrate din mărimea aleatoare s^2/σ^2 cu repartiție χ^2. Criteriul de verificare a lui t are drept funcție de repartiție așa-numita repartiție a lui Student,

$$f(t \mid n) = C\left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{n/2}, \tag{3.25}$$

unde C este o funcție de parametrul n.

Alegerea legii de repartiție

Așa cum am arătat, alegerea unui mod de rezolvare *statistică* a unei probleme, în particular de rezolvare a sistemelor de ecuații liniare

supradeterminate, necesită alegerea unei funcţii de densitate determinate şi deci, analiza repartiţiei erorilor datelor experimentale. În chimia fizică se consideră de obicei că erorile de măsurare a unor proprietăţi fizico-chimice sînt supuse unei legi normale. Drept fundamentare a acestui fapt pot fi luate diferite consideraţii intuitive, obişnuinţa, uneori, teorema de limită care afirmă că, dacă o mărime aleatoare x, repartizată după o lege arbitrară, are speranţa matematică μ şi dispersia finală σ^2, atunci cînd volumul selecţiei n (numărul de măsurări) tinde către infinit, repartiţia mediei de selecţie x tinde spre cea normală, cu speranţa matematică μ şi dispersia σ^2/n. Deşi teorema nu spune nimic despre legea de repartiţie a lui x, în afară de faptul că x este arbitrar, rezultatul care se referă la media de selecţie trece în mod nejustificat asupra însăşi mărimii aleatoare.

O „fundamentare" cantitativă a folosirii legii normale duce la găsirea minimului sumei pătratelor abaterilor iar această problemă se rezolvă, exact sau aproximativ, destul de simplu. Ca funcţie de parametrii de determinat suma pătratelor abaterilor, v_i, are o formă analitică comodă. Operaţia de alcătuire a ecuaţiilor care determină minimul (extremum-ul) este posibilă, deoarece $\sum_i v_i^2$ este în esenţă o funcţie pozitivă, care poate deveni nulă numai cînd toţi $v_i = 0$. Minimizarea sumei $\sum_i v_i^2$ asigură limitarea diferiţilor v_i. Calculele devin deosebit de simple cînd mărimea aleatoare y sau mărimile aleatoare $y_1, y_2, \ldots, y_m$ sînt funcţii liniare de parametrii $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Toate acestea au uşurat larga răspîndire a metodei de aflare a valorilor lui x_j din condiţia de minimizare a sumei $\sum_i v_i^2$, adică metoda celor mai mici pătrate şi, de asemenea, pentru rezolvarea (în sens generalizat) sistemelor de ecuaţii liniare supradeterminate. În acest caz, sistemul iniţial de ecuaţii numite în metoda celor mai mici pătrate *ecuaţii condiţionale*,

$$\mathbf{AX} = \widetilde{\mathbf{Y}} \tag{3.26}$$

avînd matricea $\mathbf{A}$ a coeficienţilor (de dimensiuni $m \times n$, $m > n$, $\rho(\mathbf{A}) = n$) se înlocuieşte cu sistemul de ecuaţii *normale*

$$\mathbf{CX} = \mathbf{A}^T\widetilde{\mathbf{Y}}, \tag{3.27}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{A}^T\mathbf{A}, \tag{3.28}$$

avînd matricea nesingulară $\mathbf{C}$ de ordinul n. Sistemul de ecuaţii normale este compatibil şi rezolvabil univoc în raport cu $\mathbf{X}$:

$$\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^T\widetilde{\mathbf{Y}}, \tag{3.29}$$

astfel că estimatorii $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \ldots, \hat{x}_n$ pentru parametrii din metoda celor mai mici pătrate se obţin în mod univoc.

Proprietăţi ale metodei celor mai mici pătrate care nu depind de repartiţie

Am dori să atragem atenţia cititorului asupra faptului că însăşi metoda celor mai mici pătrate şi aplicarea acesteia pentru estimatori nu depind de legea de repartiţie, ceea ce în particular şi atestă posibilitatea introducerii acesteia pe cale pur algebrică (vezi § 1 din acest capitol). Mai mult, nici unele proprietăţi *statistice* ale metodei nu depind de legea de repartiţie. Vom enumera pe cele de bază.

1) Estimatorii $\hat{x}_j$ obţinuţi prin metoda celor mai mici pătrate pentru parametrii x_j sînt nedeplasaţi.

Demonstraţie: Sistemul de ecuaţii liniare $\mathbf{AX} = \widetilde{\mathbf{Y}}$ reflectă faptul că există o mulţime de funcţii liniare $\widetilde{y}_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j$ de parametrii x_j, iar valorile $\widetilde{y}_i$ se determină, în raport cu rezultatele observaţiilor, cu erorile

$$\widetilde{y}_i = y_i + \Delta_i,$$

astfel că valorile funcţiilor sînt în fond mărimi aleatoare. Fiecare mărime $\widetilde{y}_i$ se determină independent de celelalte, astfel că aceste mărimi aleatoare sînt independente. Este evident că speranţa matematică a fiecăreia din ele trebuie să fie egală cu y_i pentru valori reale ale parametrilor x_j:

$$E(\widetilde{y}_i) = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j \qquad (i = 1, 2, \ldots, m),$$

sau

$$E(\widetilde{\mathbf{Y}}) = \mathbf{AX}.$$

Parametrii x_j sînt, totuşi, necunoscuţi şi se estimează în raport cu selecţia dată de metoda celor mai mici pătrate, astfel că

$$\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^{T}\widetilde{\mathbf{Y}}.$$

Aceşti estimatori sînt mărimi aleatoare şi, folosind teorema formulată mai sus, se poate scrie că $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^{T}$ este o matrice anumită,

$$E(\hat{\mathbf{X}}) = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^{T}E(\widetilde{\mathbf{Y}}) = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^{T}\mathbf{AX} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{CX} = \mathbf{X},$$

unde $E(\hat{\mathbf{X}})$ şi $E(\widetilde{\mathbf{Y}})$ sînt vectorii-coloană ai speranţelor matematice.

Astfel, speranţa matematică a estimatorului vectorului parametrilor prin metoda celor mai mici pătrate este egală cu vectorul parametrilor însuşi, deci estimatorul este nedeplasat.

2) Dintre toţi estimatorii liniari nedeplasaţi $\hat{\mathbf{X}}$, adică dintre estimatorii $\mathbf{X}$ daţi sub formă de combinaţii liniare ale datelor iniţiale $\tilde{y}_i, \hat{\mathbf{x}}' = \mathbf{B}\tilde{\mathbf{Y}}$, estimatorul $\hat{\mathbf{x}}$, obţinut prin metoda celor mai mici pătrate are dispersia cea mai mică:

$$D(\hat{\mathbf{X}}) \leqslant D(\hat{\mathbf{X}}'),$$

sau

$$D(\hat{x}_j) \leqslant D(\hat{x}'_j) \text{ pentru orice } j = 1, 2, \ldots, n.$$

Cu alte cuvinte, $\hat{\mathbf{X}}$ este estimatorul cel mai exact al lui $\mathbf{X}$ dintre toţi estimatorii liniari nedeplasaţi posibili. Nu vom da aici demonstraţia acestei afirmaţii, cunoscută ca teorema lui Gauss-Markov.

De obicei, se presupune că legea de repartiţie a tuturor mărimilor $\tilde{y}_i$ este una şi aceeaşi, astfel că măsurătorile sînt *de aceeaşi precizie:* $D(\tilde{y}_1) = D(\tilde{y}_2) = \ldots = D(\tilde{y}_m) = \sigma^2$. În acest caz, metoda celor mai mici pătrate are încă o proprietate care nu depinde de legea concretă de repartiţie.

3) Speranţa matematică a pătratului lungimii vectorului abaterilor $\mathbf{V}$ se determină din relaţia

$$E(\mathbf{V}^T\mathbf{V}) = (m - n)\,\sigma^2. \qquad (3.30)$$

Dacă dispersiile $\tilde{y}_i$ sînt diferite, adică dacă $D(\tilde{y}_i) = \sigma^2/w_i$ $(i = 1, 2, .., m)$, atunci o astfel de egalitate va fi îndeplinită pentru lungimea „ponderată" a vectorului $\mathbf{V}$:

$$E(\mathbf{V}^T\mathbf{W}\mathbf{V}) = (m - n)\,\sigma^2, \qquad (3.31)$$

unde $\mathbf{W}$ este matricea diagonală formată din mărimile w_i. În acest caz, ecuaţiile obişnuite ale metodei celor mai mici pătrate se înlocuiesc cu ecuaţiile $\hat{\mathbf{X}} = (\mathbf{A}^T\mathbf{W}\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^T\mathbf{W}\tilde{\mathbf{Y}}$ avînd matricea ponderilor $\mathbf{W}$.

Formulele (3.30) şi (3.31) duc la estimatorul nedeplasat σ^2:

$$s^2 \equiv \sigma^2 = \frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m - n}. \qquad (3.32)$$

În cazul unor condiţii suplimentare, acest estimator are de asemenea o dispersie minimă.

În sfîrşit, vom indica încă o proprietate a metodei celor mai mici pătrate care nu depinde de repartiţie.

4) Dispersiile estimatorilor $\hat{x}_j$ se determină din elementele diagonale corespunzătoare ale matricii $\hat{\sigma}^2\mathbf{C}^{-1}$:

$$D(\hat{x}_j) = \hat{\sigma}^2(\mathbf{C}^{-1})_{jj} \qquad (3.33)$$

Matricea $\hat{\sigma}^2\mathbf{C}^{-1}$ din metoda celor mai mici pătrate, independentă de funcţia de repartiţie, defineşte aşa-numita *matrice de corelaţie* sau *matrice a covariaţiilor*, $\mathbf{B}_{\hat{x}}$, avînd elementele

$$B_{jk} = E[(\hat{x}_j - x_j)(\hat{x}_k - x_k)] = \hat{\sigma}^2(\mathbf{C}^{-1})_{jk}. \tag{3.34}$$

Dacă legea de repartiţie este normală, atunci se păstrează toate proprietăţile enumerate. Vectorul estimaţiilor $\hat{\mathbf{X}}$ este în acest caz un vector normal n-dimensional.

Comportarea statistică a vectorului abaterilor V şi a vectorului estimaţiilor $\hat{\mathbf{Y}}$

În esenţă, pînă în prezent am discutat despre caracteristicile statistice ale vectorului parametrilor $\hat{\mathbf{X}}$. Să lămurim acum comportarea statistică a vectorului abaterilor $\mathbf{V}$ şi a vectorului estimaţiilor $\hat{\mathbf{Y}}$.

Vectorul abaterilor $\mathbf{V}$ se determină, aşa cum s-a menţionat, prin următoarea egalitate:

$$\mathbf{V} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \tilde{\mathbf{Y}}. \tag{3.35}$$

El joacă un rol de bază în evaluarea exactităţii rezultatelor obţinute şi are următoarele proprietăţi:

a) Vectorii aleatori $\mathbf{V}$ şi $\hat{\mathbf{X}}$ sînt independenţi;

b) Speranţa matematică $\mathbf{V}$ este egală cu zero,

$$E(\mathbf{V}) = \mathbf{A}E(\hat{\mathbf{X}}) - E(\tilde{\mathbf{Y}})\ \mathbf{AX} - \mathbf{AX} = 0;$$

c) Matricea de corelaţie $\mathbf{B}_V$ a vectorului $\mathbf{V}$ are forma

$$\mathbf{B}_V = \sigma^2[\mathbf{E} - \mathbf{A}(\mathbf{A}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^T] \tag{3.36}$$

(proiectorul pe subspaţiul $\mathbf{R}_{m-n}$ al vectorilor ortogonali vectorului estimaţiei $\hat{\mathbf{Y}}$, înmulţit cu σ^2), astfel că

$$D(v_i) = \sigma^2[\mathbf{E} - \mathbf{A}(\mathbf{A}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^T]_{ii}, \tag{3.37}$$

unde simbolul $[\ ]_{ii}$ înseamnă elementul diagonal al matricii.

În cazul unei legi normale de repartiţie, în afară de aceasta,

d) vectorul aleator $\mathbf{V}$ este un vector normal $(m - n)$-dimensional:

e) mărimea aleatoare $\frac{1}{\sigma^2}\mathbf{V}^T\mathbf{V}$ este repartizată ca χ^2_{m-n} şi independentă de $\hat{\mathbf{X}}$.

Estimarea preciziei măsurărilor $\hat{\sigma}$

În metoda celor mai mici pătrate, estimatorul nedeplasat al dispersiei se determină prin relația (3.32),

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m - n},$$

dacă măsurările sînt de aceeași precizie, adică dacă dispersia lor este asemănătoare.

La folosirea legii normale, estimarea lui σ^2 prin metoda verosimilității maxime,

$$\hat{\sigma}_1^2 = \frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m}$$

se obține deplasată (vezi proprietatea e a vectorilor abaterilor):

$$\hat{\sigma}_1^2 = E\,\frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m} = \frac{\sigma^2}{m}\,E(\chi^2_{m-n}) = \sigma^2\,\frac{m-n}{m},$$

și deci

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{m}{m-n}\,\hat{\sigma}_1^2 = \frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-n},$$

ceea ce rezultă și din egalitatea (3.32). Mărimea $\hat{\sigma}^2$ nu este altceva decît dispersia de selecție s^2 pentru o mărime aleatoare cu $m - n$ grade de libertate.

Pentru o lege normală de repartiție există tabele care indică probabilitatea $P_\varkappa$ ca, la măsurare, mărimea aleatoare x să se abată de la medie nu mai mult decît cu $\varkappa s$. În particular, cînd $\varkappa = 1$, $P_1 = 0{,}68$; cînd $\varkappa = 2$, $P_2 = 0{,}95$ și cînd $\varkappa = 3$, $P_3 = 0{,}9975$, astfel că putem afirma că, de exemplu, toate valorile experimentale trebuie să se situeze în intervalul $\pm 3s$ cu probabilitatea 0,9975.

Vectorul estimațiilor $\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{X}}$. Elementele $\hat{y}_i$ ale vectorului $\hat{\mathbf{Y}}$ formează estimații nedeplasate pentru valorile reale y_i ale componentelor vectorului $\mathbf{Y} = \mathbf{AX}$,

$$E(\hat{\mathbf{Y}}) = \mathbf{Y}.$$

Matricea de corelație $\mathbf{B}_{\hat{Y}}$ a vectorului $\hat{\mathbf{Y}}$ are forma

$$\mathbf{B}_{\hat{Y}} = \sigma^2\mathbf{A}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^T = \sigma^2 E - \mathbf{B}_V. \qquad (3.38)$$

Pentru mărimea aleatoare $\hat{y}_i$ avem

$$E = (\hat{y}_i) = y_i \tag{3.39}$$

și

$$D(y_i) = \sigma^2[\mathbf{AC}^{-1}\mathbf{A}^{\mathrm{T}}]_{ii}, \tag{3.40}$$

iar

$$\sum_{i=1} D(y_i) = n\sigma^2. \tag{3.41}$$

Pentru vectorul $\widetilde{\mathbf{Y}}$ inițial, dispersia fiecărei componente era σ^2, astfel că

$$\sum_{i=1}^{m} D(\widetilde{y}_i) = m\sigma^2. \tag{3.42}$$

Deosebirea dintre (3.41) și (3.42) subliniază diferența dintre vectorii $\hat{\mathbf{Y}}$ și $\widetilde{\mathbf{Y}}$: mărimile $\hat{y}_i$ sînt dependente, în timp ce $\widetilde{y}_i$ nu sînt dependente.

Egalitatea (3.41) dă posibilitatea să se estimeze valoarea medie a mărimilor $\hat{y}_1, \hat{y}_2, \ldots, \hat{y}_m$. Dispersia medie pentru $\hat{y}_i$ este egală cu

$$D_{\mathrm{med}}(\hat{y}_i) = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} D(\hat{y}_i) = \frac{n}{m}\sigma^2, \tag{3.43}$$

adică estimațiile lui $\hat{y}_i$ sînt cu atît mai bune, cu cît numărul observațiilor față de numărul parametrilor de măsurat este mai mare. D_{med} este o caracteristică medie oarecare a exactității ecuației de interpolare

$$\hat{y}_s = \sum_{j=1}^{n} a_{sj}\,\hat{x}_j, \tag{3.44}$$

folosită, de exemplu, pentru calculul proprietăților fizico-chimice ale lui $\mathbf{Y}$ pentru o clasă oarecare de combinații chimice.

Rezultatelor obținute li se poate da următoarea interpretare teoretică.

Ecuațiile de tip (3.44) pentru $\hat{y}_i$, dacă se transcriu sub forma

$$\sum_{j=1}^{n} x_j a_{ij} - 1.\ \hat{y}_i = 0, \tag{3.45}$$

definesc capetele vectorilor, sau punctele situate pe hiperplanul S care trece prin origine din spațiul $\mathcal{R}_{n+1}$ a $n+1$ măsurări, unde fiecare vector $\mathbf{Z}_i \in \mathcal{R}_{n+1}$ este un vector-coloană

$$\hat{\mathbf{Z}}_j^{\mathrm{T}} = (a_{i1}, a_{i2}, \ldots, a_{in}, y_i), \tag{3.46}$$

iar $\hat{x}_1, \hat{x}_2, ..., \hat{x}_n$, 1 sînt în esență coeficienții care determină hiperplanul. Vectorii

$$\widetilde{Z}_i^T = (a_{i1}, a_{i2}, ..., a_{in}, \widetilde{y}_i), \quad (3.47)$$

cu valorile experimentale $\hat{y}_i$, sînt astfel încît capetele lor sînt situate deasupra sau dedesubtul acestui plan. Mărimea acestei abateri este caracterizată de $\hat{\sigma}^2 \equiv s^2$, iar toate valorile experimentale se situează, cu probabilitatea $P\varkappa$, în intervalul dintre două hiperplane S_1 și S_2, care în cazul unei legi normale de repartiție se află la o distanță de $+\varkappa s$ și $-\varkappa s$ față de S.

Să ne închipuim că există o „colectivitate generală de valori" $\widetilde{y}_i$ ale unei anumite proprietăți fizico-chimice a unor combinații dintr-o clasă oarecare și că din această colectivitate generală se fac toate selecțiile posibile în raport cu valorile m. Pentru fiecare selecție se calculează estimatorii $\hat{x}_j$ din ecuațiile de interpolare (3.44) $\hat{x}_j^{(k)}$, unde k este numărul selecției. Fiecărei selecții îi va corespunde deci hiperplanul $S^{(k)}$ determinat de ecuația (3.45):

$$\sum_{j=1}^{n} \hat{x}_j^{(k)} a_{ij} - \hat{y}_i^{(k)} = 0.$$

Pentru cunoașterea proprietății fizico-chimice y a combinației cu numărul s, se obțin, în cazul general, K estimatori ($k = 1, ..., K$):

$$\hat{y}_s^{(k)} = \sum_{j=1}^{n} a_{sj} \hat{x}_j^{(k)} \quad (k = 1, ..., K).$$

În acest caz, $D_{med}(y_s)$ dă abaterea medie a mărimilor $\hat{y}_s^{(k)}$ față de o valoare reală oarecare y_s, calculată prin ecuația

$$y_s = \sum_{j=1}^{n} a_{sj} x_j,$$

în care parametrii x_j sînt obținuți din întreaga colectivitate.

În acest fel, pentru caracterizarea exactității ecuației de interpolare (3.44), se pot folosi mărimile $s^2 \equiv \hat{\sigma}^2$ și D_{med} sau, ceea ce este același lucru, s și $\sqrt{D_{med}} = \sigma_{med}$. Prima din aceste mărimi dă gradul de aproximare a mărimilor $\hat{y}_i$ față de valorile experimentale $\widetilde{y}_i$ ale selecției date, a doua — gradul de aproximare a lui $\hat{y}_i$ față de valorile reale, calculate în raport cu (3.48), dacă asemenea valori există.

Estimarea parametrilor cu ajutorul intervalelor de încredere

Metoda expusă mai sus a dat estimaţii punctuale ale unor parametri necunoscuţi, deoarece s-a presupus că parametrii x_j care se estimează reprezintă mărimi aleatoare avînd o lege de repartiţie oarecare şi acestor mărimi aleatoare le corespund numere (caracteristici numerice) care oglindesc în cazul legii date comportarea statistică a mărimilor aleatoare. Scopul obţinerii acestor caracteristici a constat în a înlocui materialul experimental „brut" prin cîteva numere care ar caracteriza mult mai complet întreaga colectivitate de măsurări. Totuşi, aceste caracteristici nu dau prin ele însele posibilitatea de a prevedea rezultatele unor observaţii ulterioare ale mărimilor aleatoare, de a spune, de exemplu, cu ce probabilitate P valoarea reală a unei mărimi se va afla între nişte limite date. Practic, o astfel de indicare a limitelor ar prevedea exact dacă probabilitatea P este apropiată de 1, de exemplu $P = 0{,}99$ sau 0,999*.

În unele probleme se cere să se cunoască la ce erori poate să ducă înlocuirea parametrului x_j cu estimatorul lui exact $\hat{x}_j$ şi cu ce siguranţă ne putem aştepta ca aceste erori să nu depăşească limitele cunoscute. Astfel de probleme au o deosebită importanţă în cazul unui număr mic de măsurări, cînd estimatorul punctual este aleator într-o măsură considerabilă şi înlocuirea valorii exacte x_j cu $\hat{x}_j$ poate duce la erori însemnate. Prin urmare, trebuie să fie estimate *exactitatea* şi *certitudinea* valorilor obţinute ale parametrilor.

În legătură cu aceasta a fost dezvoltată o metodă pentru estimarea unor parametri necunoscuţi (R. Fisher, J. Neumann), în care estimarea se face cu ajutorul intervalelor de încredere.

Fie y o mărime aleatoare a cărei lege de repartiţie conţine un parametru necunoscut x. Se efectuează m experienţe independente, în fiecare dintre ele mărimea y luînd valoarea $\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \ldots, \tilde{y}_m$. Se cere să se găsească astfel de funcţii de rezultatele observaţiilor,

$$x_1(\tilde{y}, \tilde{y}_2, \ldots, \tilde{y}_m) < x_2(\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \ldots, \tilde{y}_m),$$

---

* Autorii pun aici într-un fel problema intervalelor de predicţie dar nu o dezvoltă. Estimarea prin intervale de încredere este o problemă diferită de aceea a intervalelor de predicţie (vezi D.V. ILIESCU şi V.GH. VODĂ, *Statistică şi toleranţe*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1977, pp. 115–120, precum şi paragrafele 3, 4, în care se discută erorile ce se comit în mod uzual prin „amestecarea" conceptelor de interval de încredere, interval de predicţie şi interval de toleranţe naturale). În esenţă, intervalul de încredere este aleator — nu parametrul de estimat (considerat fix) şi se doreşte să se determine limitele intervalului l_i şi l_s, astfel ca probabilitatea ca intervalul (l_i, l_s) *să acopere* valoarea adevărată a parametrului să fie 0,95 sau 0,99 (sau orice altă probabilitare dată):

$$\text{Prob}\,\{l_i \leqslant \theta \leqslant l_s\} = 1 - \gamma,\ 0 < \gamma < 1.$$

Valoarea parametrului θ nu „cade" în intervalul (l_i, l_s) ! (*N.T.*)

pentru care segmentul $I_\beta = [x_1, x_2]$ să acopere valoarea x cu o probabilitate nu mai mică de β (fig. 2).

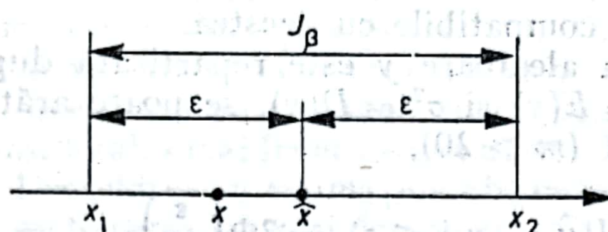


Fig. 2

Funcţiile x_1 şi x_2 (mărimi aleatoare) se numesc limite de încredere, iar segmentul $[x_1, x_2]$ — interval de încredere I_β.

Fie $\hat{x}$ estimatorul nedeplasat obţinut din experienţă pentru parametrul x şi se cere să se determine eroarea posibilă a acestuia.

Fie o probabilitate oarecare β şi vom găsi un ε pentru care

$$P\{|x - \hat{x}| \leqslant \varepsilon\} = \beta, \tag{3.49}$$

adică probabilitatea de abatere a estimatorului $\hat{x}$ faţă de x cu o mărime mai mică sau egală cu ε şi egală cu β. Dacă probabilitatea β este suficient de mare (de exemplu, $\beta = 0{,}90$; $0{,}95$ sau $0{,}99$), astfel că evenimentul cu probabilitatea β poate fi considerat practic sigur, atunci intervalul de valori posibile ale erorii, care apare la înlocuirea lui x cu $\hat{x}$, este $\pm\varepsilon$. Erorile mari apar cu probabilitatea $\alpha = 1 - \beta$.

Să transcriem ecuaţia (3.49) sub forma

$$P\{\hat{x} - \varepsilon \leqslant x \leqslant \hat{x} + \varepsilon\} = \beta, \tag{3.50}$$

care arată că intervalul I_β acoperă punctul x cu probabilitatea β. Totodată, trebuie să subliniem că în acest mod de a trata problema, x este o valoare reală care *nu* este mărime aleatoare. Intervalul I_β este aleator, iar poziţia lui este aleatoare şi determinată de centrul său — estimatorul $\hat{x}$; lungimea intervalului $2\,\varepsilon$ este şi ea aleatoare, deoarece ε se calculează din datele experimentale. De aceea o formă mai clară şi mai corectă pentru (3.50) este

$$P\{I_\beta \ni x\} = P\{[\hat{x} - \varepsilon, \hat{x} + \varepsilon] \ni x\} = \beta. \tag{3.51}$$

După cum am spus, probabilitatea ca intervalul de încredere I_β să acopere valoarea x este egală cu β.

Intervalul de încredere I_β poate fi considerat şi ca interval al valorilor posibile pentru x, compatibile cu datele experimentale şi care nu le contrazic pe ultimele. Dacă un eveniment cu probabilitatea $\alpha = 1 - \beta$

se consideră practic imposibil, atunci acele valori ale parametrului x pentru care $| x - \hat{x} | > \varepsilon$, adică, care nu se situează în I_β, trebuie să fie considerate drept contradictorii datelor experimentale, iar cele pentru care $| x - \hat{x} | \leqslant \varepsilon$, compatibile cu acestea.

Dacă mărimea aleatoare y este repartizată după o lege normală cu parametrii $\mu = E(y)$ și $\sigma^2 = D(y)$, se poate arăta că la un număr mare de măsurări $(m > 20)$,

$$P\{|\hat{\mu} - \mu| < \varepsilon\} = 2\Phi\left(\frac{\varepsilon}{\sigma_m}\right) - 1 = \beta, \tag{3.52}$$

unde

$$\mu = \sum_{i=1}^{m} \frac{1}{m} y_i, \quad \sigma_m^2 = \frac{1}{m} \sigma^2 \text{ și } \Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x} \mathrm{e}^{-t^2/2} \, \mathrm{d}t.$$

Deci $\Phi(x)$ este o funcție de repartiție normală $N(0,1)$ a mărimii aleatoare x, cu $E(x) = 0$ și $D(x) = 1$. Dacă valoarea β pentru probabilitate este dată, atunci ε se află din ecuația

$$2\Phi\left(\frac{\varepsilon}{\sigma_m}\right) - 1 = \beta \tag{3.53}$$

a cărei soluție $t_\beta = \dfrac{\varepsilon}{\sigma_m}$ se dă de obicei tabelată ca funcție de β și apare în multe cărți de statistică matematică și de prelucrare a rezultatelor măsurărilor. Dîndu-l pe β, se află t_β din tabel, apoi $\varepsilon = \sigma_m t_\beta$ și intervalul de încredere

$$I_\beta = [\hat{\mu} - \varepsilon, \ \hat{\mu} + \varepsilon] = [\hat{\mu} - \sigma_m t_\beta, \ \hat{\mu} + \sigma_m t_\beta].$$

De exemplu, pentru $\beta = 0{,}9545$, $t_\beta = 2$, astfel că în cazul legii de repartiție normală, valoarea reală a parametrului μ se va situa în limitele $\pm 2\sigma_m$ față de media de selecție $\hat{\mu}$, cu probabilitatea $P > 95\%$.

În cazul unui număr mic de măsurări $(m < 20)$, estimarea dispersiei $\hat{\sigma}^2 = \dfrac{1}{m-1} \displaystyle\sum_{i=1}^{m} (\tilde{y}_i - \hat{\mu})^2 = s^2$ se poate deosebi mult de valoarea reală σ^2, necesară pentru determinarea lui σ_m. Pentru a clarifica modul de tratare în acest caz, observăm mai întîi că segmentul $[-t_\beta, t_\beta]$ este interval de încredere pentru mărimea aleatoare $t = \dfrac{\hat{\mu} - \mu}{\sqrt{\sigma_m^2}} = \dfrac{\hat{\mu} - \mu}{\sigma} \sqrt{m}$, repartizată după legea $N(0,1)$. În cazul unor valori m mici, cînd s nu este satisfăcător ca estimare pentru σ, introducem prin analogie o mărime aleatoare

$$t' = \frac{\hat{\mu} - \mu}{s} \sqrt{m}, \tag{3.54}$$

care, aşa cum am mai spus, nu are o repartiţie normală, ci o repartiţie t de tip Student (în acest caz, cu $m-1$ grade de libertate). Această mărime este un criteriu de verificare şi se foloseşte de obicei pentru construirea intervalelor de încredere pentru $m \leqslant 20$. Cînd $m \geqslant 20$ curbele de repartiţie Student practic coincid cu curbele de repartiţie normală; pentru m mai mic, acestea, deşi seamănă cu curbele de repartiţie normală, se apropie considerabil mai încet de axa absciselor cînd argumentul tinde către infinit. Deosebirea în estimaţiile obţinute cu ambele repartiţii creşte repede cu micşorarea lui m şi devine apreciabilă pentru $m < 10$.

La folosirea repartiţiei t, intervalul de încredere pentru μ se determină din relaţia:

$$I_\beta = \left[\hat{\mu} - t_\beta \sqrt{\frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-1}},\ \hat{\mu} + t_\beta \sqrt{\frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-1}}\right], \tag{3.55}$$

unde numărul t_β se determină ca şi în cazul repartiţiei normale, dintr-un tabel special al repartiţiei t.

În cazul mai multor parametri x_j, intervalele de încredere pentru x_j se construiesc în esenţă la fel ca şi în cazul unui singur parametru. De exemplu, la determinarea a n parametri x_j dintr-un sistem supradeterminat de m ecuaţii liniare, prin metoda celor mai mici pătrate, drept dispersii selective $\hat{\sigma}^2_{x_j}$ se iau elementele diagonale $[\hat{\sigma}^2\mathbf{C}^{-1}]_{jj}$ ale matricii de corelaţie $\mathbf{B}_{\hat{\mathbf{x}}} = \hat{\sigma}^2\mathbf{C}^{-1}$, unde $\hat{\sigma}^2 = \dfrac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-n}$, astfel că intervalul de încredere pentru x_j se determină cu ajutorul repartiţiei lui Student cu $m-n$ grade de libertate

$$I_\beta^{(j)} = \left[\hat{x}_j - t_\beta \sqrt{(\mathbf{C}^{-1})_{jj}\frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-n}},\ \hat{x}_j + t_\beta \sqrt{(\mathbf{C}^{-1})_{jj}\frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-n}}\right] \tag{3.56}$$

Analog se construiesc intervalele de încredere şi pentru mărimile aleatoare y_i:

$$I_\beta^i = \left[\hat{y}_i - t_\beta \sqrt{[\mathbf{A}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}]_{ii}\frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-n}},\ \hat{y}_i + t_\beta \sqrt{[\mathbf{A}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}]_{ii}\frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-n}}\right]. \tag{3.57}$$

Matricea ponderilor W

Dacă măsurările sînt de precizie diferită, adică dacă dispersiile $\tilde{y}_i$ sînt diferite, $D(\tilde{y}_i) = \sigma^2/w_i$ $(w_i > 0)$, atunci din punct de vedere statistico-probabilistic, procedeul obişnuit al metodei celor mai mici pătrate

necesită o schimbare de formă. Se poate stabili la ce se reduce această schimbare a formei transformînd ecuațiile condiționate inițiale,

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y}, \tag{3.58}$$

la o astfel de formă încît în partea dreaptă să apară dispersii asemănătoare. Pentru aceasta, observăm că

$$D(w_i^{1/2}\widetilde{y}_i) = w_i D(\widetilde{y}_i) = w_i(w_i^{-1}\sigma^2) = \sigma^2.$$

Deci, dacă fiecare ecuație a sistemului condiționat se înmulțește cu $w_i^{1/2}$, partea dreaptă a ecuațiilor va avea aceeași precizie, astfel încît noul sistem de ecuații condiționate poate fi prelucrat după procedeul standard al metodei celor mai mici pătrate pentru măsurări de aceeași precizie. Înmulțirea fiecărui element al vectorului-coloană, cît și a fiecărei linii a matricii cu unul și același număr $w^{1/2}$ se face prin înmulțirea la stînga cu matricea diagonală alcătuită din $w_i^{1/2}$. Notăm această matrice cu $\mathbf{W}^{1/2}$. Atunci (3.58) trece în sistemul

$$\mathbf{A'X} = \mathbf{W}^{1/2}\mathbf{AX} = \mathbf{W}^{1/2}\widetilde{\mathbf{Y}}, \tag{3.59}$$

sau, înmulțind la stînga cu $(\mathbf{A}')^T$,

$$(\mathbf{A}')^T\mathbf{A'X} = \mathbf{A}^T\mathbf{W}\cdot\mathbf{AX} = \mathbf{A}^T\mathbf{W}\widetilde{\mathbf{Y}}. \tag{3.60}$$

Ultima egalitate arată că procedeul dat este echivalent cu procedeul standard al metodei celor mai mici pătrate dacă în prealabil se înmulțește sistemul inițial cu matricea $\mathbf{W}^{1/2}$. Matricea $\mathbf{W}$ se numește matrice a ponderilor sau matrice ponderală, iar mărimile w_i se numesc ponderi ale măsurărilor corespunzătoare. Sistemul de ecuații normale din metoda celor mai mici pătrate are în acest caz forma (3.60), iar soluțiile lui se determină din egalitatea

$$\hat{\mathbf{X}} = (\mathbf{A}^T\mathbf{W}\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^T\mathbf{W}\widetilde{\mathbf{Y}}. \tag{3.61}$$

Toate celelalte formule din paragraful în care am descris metoda se transformă, de asemenea, prin înlocuirea

$$\mathbf{A} \to \mathbf{W}^{1/2}\mathbf{A}, \quad \widetilde{\mathbf{Y}} \to \mathbf{W}^{1/2}\widetilde{\mathbf{Y}}; \tag{3.62}$$

de exemplu, pentru vectorul abaterilor $\mathbf{V}$ și pentru matricea de corelație $\mathbf{B}_{\hat{\mathbf{X}}}$ obținem

$$\mathbf{V} = \mathbf{W}^{1/2}\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \mathbf{W}^{1/2}\widetilde{\mathbf{Y}},$$

$$\mathbf{B}_{\hat{\mathbf{X}}} = \hat{\sigma}^2\mathbf{C}^{-1} = \hat{\sigma}^2(\mathbf{A}^T\mathbf{W}\mathbf{A})^{-1}$$

ş.a.m.d. pentru celelalte caracteristici (amintim că $D(\widetilde{\mathbf{Y}}) = \sigma^2\mathbf{W}^{-1}$).

Dacă sistemul inițial de ecuații condiționate (3.58) se înmulțește cu o matrice nediagonală $\mathbf{W}^{1/2}$ aceasta înseamnă că $D(\widetilde{\mathbf{Y}}) = \sigma^2(\mathbf{W}^T\mathbf{W})^{1/2}$, unde $(\mathbf{W}^T\mathbf{W})^{-1/2}$ este o matrice simetrică nediagonală, adică măsurările sînt necorelate din punct de vedere statistico-probabilistic. Orice soluție generalizată a sistemului supradeterminat

$$\mathbf{X} = (\mathbf{C}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{C}^T\widetilde{\mathbf{Y}}, \tag{3.63}$$

avînd o matrice $\overline{\mathbf{C}}$ scrisă sub forma

$$\overline{\mathbf{C}} = (\mathbf{W}^T\mathbf{W})^{1/2}\mathbf{A}, \tag{3.64}$$

se poate considera drept soluție obținută prin metoda celor mai mici pătrate pentru măsurări necorelate, de precizie diferită.

Rezumat asupra succesiunii operațiilor și a relațiilor corespunzătoare pentru estimarea parametrilor prin metoda celor mai mici pătrate în cazul unor măsurări de aceeași precizie, fără limitări impuse parametrilor

1. Sistem convențional de ecuații

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \widetilde{\mathbf{Y}}. \tag{3.65}$$

2. Sistem normal de ecuații

$$\mathbf{C}\mathbf{X} = \mathbf{A}^T\widetilde{\mathbf{Y}}, \qquad \mathbf{C} = \mathbf{A}^T\mathbf{A}. \tag{3.66}$$

3. Rezolvarea sistemului normal

$$\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^T\widetilde{\mathbf{Y}}. \tag{3.67}$$

4. Calculul vectorului estimației $\widetilde{\mathbf{Y}}^0$

$$\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} = \hat{\mathbf{Y}}. \tag{3.68}$$

5. Calculul vectorului abaterilor

$$\mathbf{V} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \widetilde{\mathbf{Y}} = \hat{\mathbf{Y}} - \widetilde{\mathbf{Y}} \tag{3.69}$$

și a pătratului lungimii acestuia, $\mathbf{V}^T\mathbf{V}$.

6. Calculul dispersiei de selecție (estimarea lui σ^2)

$$s^2 \equiv \hat{\sigma}^2 = \frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-n} \quad \text{și} \quad s = \sqrt{\frac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{m-n}}. \tag{3.70}$$

7. Calculul estimărilor dispersiilor parametrilor

$$D(\hat{x}_j) = \hat{\sigma}^2[\mathbf{C}^{-1}]_{jj} = \hat{\sigma}^2_{x_j} \text{ și } \hat{\sigma}_{x_j} = \sqrt{D(\hat{x}_j)}. \tag{3.71}$$

8. Aflarea matricii $\mathbf{AC}^{-1}\mathbf{A}^T$ și calculul dispersiilor estimatorilor $\hat{\mathbf{Y}}$

$$D(\hat{y}_i) = \hat{\sigma}^2[\mathbf{AC}^{-1}\mathbf{A}^T]_{ii} = \hat{\sigma}^2_{y_i} \text{ și } \hat{\sigma}_{y_i} = \sqrt{D(\hat{y}_i)}. \tag{3.72}$$

9. Calculul dispersiei medii

$$D_{med}(\hat{y}_i) = \frac{n}{m}\,\hat{\sigma}^2 \equiv \sigma^2_{med} \text{ și } \sigma_{med} = \sqrt{\frac{n}{m}\,\hat{\sigma}^2}. \tag{3.73}$$

10. Definirea intervalelor de încredere pentru x_j

$$I_\beta^{(j)} = [\hat{x}_j - t_\beta \hat{\sigma}_{x_j},\ \hat{x}_j + t_\beta \hat{\sigma}_{x_j}]. \tag{3.74}$$

11. Definirea intervalelor de încredere pentru y_i

$$I_\beta^{(i)} = [\hat{y}_i - t_\beta \hat{\sigma}_{y_i},\ \hat{y}_i + t_\beta \hat{\sigma}_{y_i}]. \tag{3.75}$$

4. Programare liniară și convexă

La descrierea metodei celor mai mici pătrate am întîlnit problema găsirii celei mai bune aproximări, adică a soluției generalizate în cazul unor limitări suplimentare: în afară de minimizarea normei euclidiene $\mathbf{V} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \tilde{\mathbf{Y}}$, parametrii $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \ldots, \hat{x}_n$ trebuie să satisfacă și sistemul de ecuații liniare $\mathbf{R}\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{Z}$. În esență, însăși metoda celor mai mici pătrate se poate considera ca o problemă a găsirii minimului normei euclidiene a vectorului $\hat{\mathbf{Y}} - \tilde{\mathbf{Y}}$ cu condițiile suplimentare $\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \hat{\mathbf{Y}} = 0$. În practică, se întîlnesc deseori probleme cu o structură asemănătoare, de găsire a minimului (extremum-ului) unei funcții oarecare cu condiții date asupra variabilelor. Condițiile au forma de egalități sau, în multe cazuri, de inegalități, de exemplu de tipul $\hat{x}_i \geqslant 0$ $(i = 1, 2, \ldots, k)$. Astfel, la găsirea celei mai bune aproximări ne pot interesa numai acele valori ale parametrilor care sînt pozitive. Mai mult, se poate cere ca parametrii nu numai să ia o valoare pozitivă, dar să fie și numere întregi etc. În

chimia fizică, astfel de probleme se întîlnesc, de exemplu, la găsirea combinaţiilor cu proprietăţi fizico-chimice date, cînd mărimile parţiale ale acestor proprietăţi, care revin unor fragmente structurale ale moleculei, sînt cunoscute şi se cere ca din combinaţiile unei mulţimi date să se aleagă aceea care are proprietăţile optime. Cu alte cuvinte, trebuie să se găsească valori (întregi) ale numerelor fragmentelor structurale pentru care se atinge extremum-ul unei funcţii oarecare de aceste numere.

Exemple de condiţii suplimentare: densitatea şi temperatura de fierbere ale combinaţiei chimice optime trebuie să se situeze în anumite limite, această combinaţie nu trebuie să conţină mai mult de 10% bor şi mai puţin de 30% carbon etc.

Este evident că problemele găsirii parametrilor celei mai bune aproximări din date experimentale, în cazul impunerii unor condiţii (sau care se reduc la acestea), problemele găsirii combinaţiilor (sau sistemelor) optime în cazul unor condiţii impuse asupra totalităţii proprietăţilor acestora şi multe altele, nu se pot rezolva prin metodele clasice de aflare a extremum-urilor, care se folosesc numai în cazul prezenţei unor condiţii sub formă de egalităţi. O problemă destul de dificilă este reducerea în cazul general a unei probleme de extremum cu condiţii date sub formă de inegalităţi la o problemă de extremum liber. În astfel de cazuri trebuie să folosim metode speciale, asupra cărora ne vom opri în acest paragraf foarte puţin, limitîndu-ne la problemele optimizării formelor liniare sau la problemele care pot fi transformate (reduse) la ultimele. În esenţă, vom discuta cum se formulează problema şi vom indica modul de rezolvare a acesteia. Cititorul poate găsi descrierea detaliată a diferitelor metode de rezolvare în literatura de specialitate, în particular în cea indicată la sfîrşitul capitolului.

Problema fundamentală a programării liniare

Problema găsirii extremum-ului unei funcţii liniare z de elementele vectorului $\mathbf{X}$, într-un domeniu al spaţiului $\mathcal{R}_n$ delimitat de un număr oarecare de hiperplane, poartă numele de problemă de programare liniară sau de optimizare liniară.

Această problemă poate fi formulată astfel. Fie dată forma liniară

$$z = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n = \mathbf{C}^T\mathbf{X} = (\mathbf{C}, \mathbf{X}) \tag{4.1}$$

şi un sistem de $m(> n)$ condiţii sub formă de inegalităţi*:

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{in}x_n \leqslant a_i \quad (i = 1, 2, \dots, m), \tag{4.2}$$

adică

$$\mathbf{AX} \leqslant \mathbf{a}. \tag{4.3}$$

* Condiţia $m > n$ nu este esenţială şi se poate omite în formularea problemei. (*N.T.*)

Se cere să se găsească maximul (sau minimul) formei (4.1) cu condiția ca să fie îndeplinite condițiile (4.2).

În programarea liniară se folosește de obicei o terminologie specială de care vom ține seama. Forma liniară z se numește *funcție scop* *. Soluția problemei se numește *soluție optimă* sau *plan optim*, sau, simplu, *soluție*. Condițiile (4.2) sau (4.3) se scriu sub forma

$$y_i \equiv -a_{i1}x_1 - \ldots - a_{in}x_n + a_i \geqslant 0, \qquad (4.4)$$

$$\mathbf{Y} \equiv -\mathbf{AX} + \mathbf{a} \geqslant 0. \qquad (4.5)$$

Egalitatea $y_i = 0$ definește un hiperplan în spațiul $\mathcal{R}_n$ format din mulțimea de vectori ale căror proiecții pe vectorul dat $\mathbf{A}_i$ sînt constante și egale cu a_i : $\mathbf{A}_i^T\mathbf{X} = (\mathbf{A}_i, \mathbf{X}) = a_i$, unde $\mathbf{A}_i^T$ este un vector-linie alcătuit din elementele din linia i a matricii $\mathbf{A}$. Inegalitatea $y_i \geqslant 0$ determină în $\mathcal{R}_n$ un semispațiu al vectorilor dispuși de o parte a acestui hiperplan (și chiar pe hiperplan). Sistemul de inegalități (4.5) determină în acest spațiu un poliedru** oarecare, limitat pe hiperplanele $y_i = 0$. Acest poliedru este un așa-numit poliedru *convex*, sau mulțime convexă. Prin mulțime convexă se înțelege o mulțime $\mathcal{M}$ pentru care este îndeplinită condiția: dacă $\mathbf{X}_1$ și $\mathbf{X}_2$ sînt două elemente ale mulțimii $\mathcal{M}$, atunci și $\alpha\mathbf{X}_1 + (1-\alpha)\mathbf{X}_2$ este un element al mulțimii $\mathcal{M}$ unde numărul α satisface inegalitatea $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$. Nu este greu de verificat că, dacă $\mathbf{X}_1$ și $\mathbf{X}_2$ sînt dispuși de o parte a unui hiperplan, atunci $\mathbf{X} = \alpha\mathbf{X}_1 + (1-\alpha)\mathbf{X}_2$ $(0 \leqslant \alpha \leqslant 1)$ este dispus de aceeași parte a hiperplanului.

Fie

$$(\mathbf{A}_i, \mathbf{X}_1) + a_i \geqslant 0; \ (\mathbf{A}_i, \mathbf{X}_2) + a_i \geqslant 0;$$

atunci

$$(\mathbf{A}_i, \mathbf{X}) + a_i = \alpha(\mathbf{A}_i, \mathbf{X}_1) + (1-\alpha)(\mathbf{A}_i, \mathbf{X}_2) + a_i =$$

$$= \alpha[\mathbf{A}_i, \mathbf{X}_1) + a_i] + (1-\alpha)[(\mathbf{A}_i, \mathbf{X}_2) + a_i] \geqslant 0.$$

De asemenea, este posibilă varianta în care sistemul de inegalități (4.5) este contradictoriu. În acest caz, nu există nici un punct al spațiului care să satisfacă toate inegalitățile, astfel că nu există o soluție a problemei.

Este evident că numărul de vîrfuri ale poliedrului n-dimensional din spațiul $\mathcal{R}_n$ nu poate fi mai mic decît $n+1$. Dacă poliedrul convex n-dimensional are, de exemplu, $n+1$ vîrfuri, atunci el se numește *simplex*.

Cu ajutorul unui vector $\mathbf{C}$ se definește încă un hiperplan, S_c, care trece prin zero: $\mathbf{C}^T\mathbf{X} = (\mathbf{C}, \mathbf{X}) = 0$. Deoarece pentru un vector arbitrar $\mathbf{X} \in \mathcal{R}_n$ produsul scalar este $(\mathbf{C}, \mathbf{X})$, adică forma (4.1) este proiecția vec-

* Sau funcție obiectiv. (*N.T.*)

** De obicei se utilizează termenul de tronson pentru mulțimea astfel definită, rezervînd termenul de poliedru convex pentru a desemna un tronson mărginit. (*N.T.*)

torului **X** pe vectorul **C**, perpendicular pe S_c, atunci acest produs determină distanța lui **X** la hiperplanul S_c. Problema fundamentală a programării liniare este echivalentă cu căutarea unui astfel de punct al poliedrului convex limitat de hiperplanele $y_i = 0$ care este cel mai apropiat sau cel mai îndepărtat de planul S_c, $(\mathbf{C}, \mathbf{X}) = 0$.

Pentru un spațiu bidimensional avem schema înfățișată în fig. 3. Drept poliedru va fi, de exemplu, triunghiul cu vîrfurile P_1, P_2 și P_3,

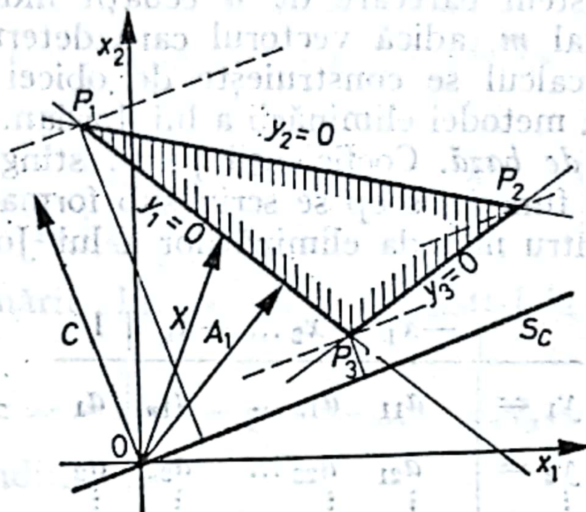


Fig. 3

iar planele $y_i = 0$ vor fi dreptele care îl limitează. Soluția problemei de programare liniară la căutarea maximului va fi vîrful P_1, iar la căutarea minimului, P_3. Dacă planul S_c este paralel cu una din laturile poliedrului (triunghiului) atunci vor fi un număr infinit de soluții — minime sau maxime — și anume orice punct de pe această latură. O situație analoagă apare și în cazul în care S_c intersectează poliedrul.

Se observă ușor că pentru spațiul $\mathfrak{R}_n$ al unui număr oarecare de măsurări, drept soluție servește unul din vîrfurile poliedrului (latură sau muchie în cazul prezenței unei degenerări, adică a unui paralelism între planul S_c și unul din hiperplanele $y_i = 0$). Într-adevăr, fie un punct cu coordonatele $x_1, x_2, \ldots, x_n$ în interiorul poliedrului. Pe dreapta care trece prin acest punct, paralelă cu vectorul **C**, adică determinată de mulțimea de vectori $\mathbf{X}' = \mathbf{X} + \beta\mathbf{C}$ (β — număr arbitrar), la căutarea minimului se vor găsi atunci puncte situate mai aproape de S_c: toate acele puncte care sînt situate între **X** și latura poliedrului la mișcarea în lungul dreptei de la **X** la planul S_c. Punctul de extremum trebuie să fie deci situat pe latura poliedrului. Dacă această latură nu este paralelă cu S_c, atunci mișcîndu-ne pe ea spre unul din vîrfuri, în cazul general vom obține valori z mai mari sau mai mici, pînă atingem vîrful.

Există multe metode diferite de căutare a acelui vîrf care are proprietatea de extremum, adică metode de căutare a soluției optime. Una dintre metodele de bază este metoda lui Danzig, care poartă numele de *metodă simplex*.

Metoda simplex

Metoda simplex se reduce la început la găsirea unei soluţii de bază oarecare (plan de bază) printre soluţiile sistemului de inegalităţi (4.3); apoi se trece treptat de la soluţia de bază obţinută la o nouă soluţie de bază, pentru care z are o valoare mai mare (sau mai mică), pînă la obţinerea soluţiei optime. Prin soluţie de bază se înţelege vectorul **X** care satisface un sistem oarecare de n ecuaţii independente $y_i = 0$ din numărul lor total m, adică vectorul care determină vîrful poliedrului. Schema de calcul se construieşte de obicei cu ajutorul unei versiuni modificate a metodei eliminării a lui Jordan.

Găsirea soluţiei de bază. Coeficienţii părţii stîngi din sistemul de inegalităţi (4.3) şi ai funcţiei scop se scriu sub forma de tabel, ceea ce este caracteristic pentru metoda eliminărilor a lui Jordan.

$$\begin{array}{c|cccc|c} & -x_1 & -x_2 & \ldots & -x_n & 1 \\ \hline y_1 = & a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1n} & a_1 \\ y_2 = & a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2n} & a_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ y_m = & a_{m1} & a_{m2} & \ldots & a_{mn} & a_m \\ \hline z = & -c_1 & -c_2 & \ldots & -c_n & 0 \end{array} \qquad (4.6)$$

Dacă dintre condiţiile (4.3) unele sînt numai condiţii asupra semnului variabilei, $x_j \geqslant 0$ sau $-x_j \geqslant 0$, acestea nu se includ în tabel, înlocuind (dacă $-x_j \geqslant 0$) variabila x_j cu $x_j^* = -x_j$. Variabilele asupra cărora nu sînt impuse condiţii de semn se numesc variabile *libere*, iar celelalte — *legate*.

Fie libere toate variabilele din tabelul (4.6) şi $\rho(\mathbf{A}) = n$. Atunci cu ajutorul a n etape succesive de aplicare a metodei modificate de eliminare a lui Jordan (care sînt aplicate şi pentru linia z) toate variabilele x_j din linia de sus se pot transfera în coloana stîngă a tabelului, iar pe locul lor se trec variabilele y_j corespunzătoare, de exemplu $y_1, y_2, \ldots, y_n$. În acest mod se obţine tabelul următor:

$$\begin{array}{c|cccc|c} & -y_1 & -y_2 & \ldots & -y_n & 1 \\ \hline x_1 = & b_{11} & b_{12} & \ldots & b_{1n} & b_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ x_n = & b_{n1} & b_{n2} & \ldots & b_{nn} & b_n \\ \hline y_{n+1} = & b_{n+1,1} & b_{n+1,2} & \ldots & b_{n+1,n} & b_{n+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ y_m = & b_{m1} & b_{m2} & \ldots & b_{mn} & b_m \\ \hline z = & q_1 & q_2 & \ldots & q_n & Q \end{array} \qquad (4.7)$$

Acum forma z este exprimată în funcție de $y_1, y_2, \ldots, y_n$, ca și $y_{n+1}, \ldots, \ldots, y_m$. În afară de aceasta, din forma inițială a problemei rezultă că $y_1, y_2, \ldots, y_n, \ldots, y_m \geqslant 0$.

Exprimarea variabilelor x_j prin y_i $(i = 1,2, \ldots, n)$ este necesară numai pentru ca după rezolvarea problemei să ne întoarcem la variabilele inițiale. De aceea nu le mai scriem.

	$-y_1$	$-y_2$	$\ldots$	$-y_n$	1
$y_{n+1} =$	$b_{n+1,1}$	$b_{n+1,2}$	$\ldots$	$b_{n+1,n}$	b_{n+1}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$
$y_r =$	b_{r1}	b_{r2}	$\ldots$	b_{rn}	b_r
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$
$y_m =$	b_{m1}	b_{m2}	$\ldots$	b_{mn}	b_m
$z =$	q_1	q_2	$\ldots$	q_n	Q

(4.8)

Problema programării liniare s-a redus astfel la următoarea. Se dă funcția liniară

$$z = -q_1y_1 - q_2y_2 - \ldots - q_ny_n + Q \tag{4.9}$$

și sistemul de condiții

$$y_i = -b_{i1}y_1 - b_{i2}y_2 - \ldots - q_ny_n + b_i \geqslant 0, \tag{4.10}$$

$$(i = n+1,\ n+2, \ldots, m)$$

iar

$$y_1 \geqslant 0,\ y_2 \geqslant 0, \ldots, y_n \geqslant 0. \tag{4.11}$$

Se cere ca dintre toate soluțiile nenegative (4.10) să se afle una care maximizează (minimizează) funcția scop (4.9).

Prin procedeul indicat am reușit să excludem toate variabilele inițial libere x_j. Variabilele care nu sînt libere nu au fost incluse în tabel și se supun condițiilor (4.11) și (4.10).

Dacă în tabelul (4.8) toți termenii liberi $b_{n+1}, \ldots, b_m$ sînt nenegativi, atunci se obține dintr-odată una din soluțiile de bază, pentru care este suficient să se scrie

$$y_1 = 0,\quad y_2 = 0, \ldots,\quad y_n = 0,$$

pentru ceilalți y_i se obține

$$y_{n+1} = b_{n+1} \geqslant 0, \ldots, y_m = b_m \geqslant 0,$$

astfel că sistemul (4.10) va fi satisfăcut. Acest punct este un vîrf, deoarece pentru toate celelalte puncte ale poliedrului valorile coordonatelor sînt în mod obligatoriu nu mai mici decît coordonatele punctului dat*.

---

* Motivarea nu este riguroasă. Pentru detalii privind fețele și vîrfurile tronsoanelor, vezi M.M. SIMONARD, *Programation linéaire*, Dunod, Paris, 1965. (*N.T.*)

Dacă în tabelul (4.8) există cel puţin un termen liber negativ, cu ajutorul metodei eliminării a lui Jordan modificate se efectuează trecerea de la punctul $y_1, y_2, ..., y_n = 0$ (s-o notăm prin P_0) la punctul P_1 pentru care există în tabelul corespunzător un număr mai mic de termeni liberi negativi. Pentru aceasta, se alege o linie oarecare cu termen liber negativ, să spunem $b_r < 0$. Dacă printre coeficienţii acestei linii nu există coeficienţi negativi, atunci $y_r < 0$ cînd toţi $y_i \geqslant 0$ $(i = 1, 2, ..., n)$ şi, deci, sistemul (4.10) este incompatibil. Dacă există coeficienţi negativi, atunci se ia unul din ei, fie acesta $b_{rs} < 0$, şi coloana cu acest coeficient devine o coloană pivot. Apoi se alege linia pivot cu condiţia ca, la eliminare, termenii liberi iniţial nenegativi să treacă în termeni nenegativi, iar b_r în b_r' nenegativ, sau să devină mai mic în modul.

Mai rămîne de stabilit cum se alege această linie. Fie aceasta cu indicele k, astfel că elementul pivot este b_{ks}. În cazul eliminării lui Jordan modificate, cu elementul pivot b_{ks}, termenii liberi se transformă, conform celor expuse în §2, ca o coloană a variabilei a $(n+1)$-a, astfel:

$$b_i \to b_i' = b_i - b_k \frac{b_{is}}{b_{ks}}, \quad b_k' = b_k / b_{ks}.$$

Dacă $b_{is} = 0$, atunci $b_i' = b_i$. Dacă $b_{is} \neq 0$ trebuie îndeplinită inegalitatea (pentru $b_i \geqslant 0$)

$$b_i' = b_i - b_k \frac{b_{is}}{b_{ks}} = b_{is}\left(\frac{b_i}{b_{is}} - \frac{b_k}{b_{ks}}\right) \geqslant 0,$$

pentru care este suficient să se ceară ca diferenţa din paranteze să păstreze semnul raportului b_i/b_{is}, adică să se aleagă, de exemplu, raportul nenul b_k/b_{ks} mai mic în modul decît toate rapoartele b_i/b_{is}. Atunci semnul tuturor termenilor liberi $b_i \geqslant 0$ se păstrează cînd procedeul de eliminare este îndeplinit. Deoarece b_r, $b_{rs} < 0$ şi

$$b_r \to b_r' = b_r - b_{rs} \frac{b_k}{b_{ks}},$$

raportul b_k/b_{ks} trebuie să fie pozitiv pentru atingerea scopului. Dacă b_r' este $\geqslant 0$, atunci se poate trece la transformarea altor termeni liberi negativi. Dacă, după etapa considerată, $b_r' < 0$, procedeul trebuie repetat cu aceeaşi linie, efectuînd etapele eliminărilor lui Jordan pînă cînd fie toţi coeficienţii liniei devin nenegativi (sistemul este incompatibil), fie termenul liber devine nenegativ.

Procedînd în acest mod cu toate liniile în care $b_r < 0$, atunci după un număr finit de etape fie stabilim incompatibilitatea sistemului de inegalităţi (4.10), fie obţinem ca toţi termenii liberi să fie nenegativi, şi egalînd cu zero toţi y_i care sînt în partea de sus a tabelului, obţinem soluţia de bază.

Găsirea soluţiei optime. Pentru claritate, vom aborda găsirea maximului funcţiei scop z. După eliminarea variabilelor libere şi a determinării soluţiei de bază, se obţine tabelul

	$-y_1$	$-y_2$	$\ldots$	$-y_n$	1
$y_{n+1} =$	$b_{n+1,1}$	$b_{n+1,2}$	$\ldots$	$b_{n+1,n}$	b_{n+1}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$
$y_r =$	b_{r1}	b_{r2}	$\ldots$	b_{rn}	b_r
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$
$y_m =$	b_{m1}	b_{m2}	$\ldots$	b_{mn}	b_m
$z =$	q_1	q_2	$\ldots$	q_n	Q

, (4.12)

unde

$$b_{n+1},\ b_{n+2},\ \ldots,\ b_m \geqslant 0\,;$$

$$z = -q_1y_1 - q_2y_2 - \ldots - q_1y_n + Q.$$

Dacă $q_1, q_2, \ldots, q_n \geqslant 0$ şi dacă $y_1, y_2, \ldots, y_n \geqslant 0$, maximul lui z se obţine cînd $y_1 = y_2 = \ldots = y_n = 0$:

$$\max z = Q. \tag{4.13}$$

Fie unii dintre q_i negativi, de exemplu q_s. Pentru acest caz, metoda simplex introduce o regulă specială pentru trecerea de la punctul P_0 $(y_1 = y_2 = \ldots = y_n = 0)$ la un vîrf vecin în care valoarea z este mai mare (mai exact, nu este mai mică) decît Q. Trecerea de la un vîrf la alt vîrf se face pînă cînd se obţine soluţia optimă.

Regula indicată de trecere la vîrful vecin se efectuează printr-o etapă de eliminare a lui Jordan modificată, prin următoarea alegere a elementului pivot: a) drept coloană pivot se alege oricare coloană avînd elementul coloanei z negativ; b) pentru păstrarea semnului părţilor drepte se alege drept linie pivot acea linie (k) în care elementul $b_{ks} > 0$, iar raportul b_k/b_{ks} este cel mai mic. După efectuarea etapei de eliminare, q_s îşi schimbă semnul, adică devine pozitiv, iar toţi b_k rămîn nenegativi.

Procedînd astfel cu fiecare element pozitiv q_s, după un număr finit de etape $(\leqslant n)$ vom ajunge fie la cazul cînd în linia z toţi q_j sînt nenegativi, în care caz problema este rezolvată, fie la cazul în care lipsesc coeficienţii pozitivi b_{ks} din coloana cu indicele s care conţine elementul negativ q_s. Aceasta înseamnă că funcţia z este nemărginită superior. Se poate arăta că, în cazul în care există o soluţie optimă la trecerea de la o etapă la altă etapă, funcţia z creşte într-adevăr (sau, în cazul degenerării, nu descreşte).

La rezolvarea problemei minimizării funcţiei scop $z = c_1x_1 + c_2x_2 + \ldots + c_nx_n$, este suficient să se treacă de la z la $z' = -z = -c_1x_1 - c_2x_2 - \ldots - c_nx_n$, deoarece minimul lui z se atinge în acelaşi

punct ca și maximul lui z'. Se poate să nu se efectueze această transformare, ci să se introducă în algoritmul metodei simplex modificări în criteriul de optimalitate și în regula de alegere a elementului pivot.

Condiții impuse formei ecuațiilor
Condiția ca soluția să fie număr întreg

Condițiile înscrise la formularea problemei fundamentale a programării liniare au avut caracterul unor inegalități. Totuși, printre aceste condiții se pot întîlni și unele în care variabilele trebuie să satisfacă, în afară de relația (4.3), și un sistem de egalități de forma

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \ldots + a_{in}x_n = a_i \quad (i = m+1, \ldots, r). \tag{4.14}$$

Aceasta înseamnă că nu toate variabilele $x_1, x_2, \ldots, x_n$ sînt independente, ci numai $n - (r-m) = k$ dintre ele, dacă rangul matricii

$$A' = \left\| \begin{matrix} a_{m+1,1} & a_{m+1,2} & \ldots & a_{m+1,n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{r1} & a_{r2} & \ldots & a_{rn} \end{matrix} \right\| \tag{4.15}$$

este egal cu $r - m$. Dacă rangul matricii A' este mai mic decît $(r - m)$, trebuie să se clarifice dacă sistemul (4.14) este compatibil, iar dacă este compatibil, atunci să se păstreze ecuațiile independente (vezi § 5).

În esență, în cazul prezenței unor condiții de forma (4.14), problema programării liniare nu se consideră în spațiul $\mathcal{R}_n$ ci într-un subspațiu $\mathcal{R}_k$ al acestuia. Excluzînd variabilele dependente, ne întoarcem la formularea inițială a problemei pentru acest subspațiu. Dar o astfel de eliminare poate totuși să nu se facă, ci să se ia în considerare aceste condiții odată cu condițiile de tipul inegalităților, practic în cadrul aceleiași scheme a metodei simplex.

Un alt tip posibil de condiții este ca soluția să fie număr întreg cînd a_{ij} și a_i se consideră întregi. Cînd există o astfel de condiție, pentru ca soluția să fie număr întreg, se aleg de obicei condiții suplimentare față de (4.3), de tipul unor inegalități.

De exemplu, la fiecare etapă se introduce o condiție suplimentară care secționează o anumită parte a acestui poliedru, fără a elimina însă acele puncte ale sale care sînt numere întregi; hiperplanul corespunzător condiției suplimentare trece prin cel puțin un punct care are coordonate întregi.

După un număr finit de etape, problema inițială se reduce la o problemă a cărei soluție are coordonate întregi și este în același timp soluție optimă a problemei inițiale.

Metoda celor mai mici module

Multe probleme care în formularea lor inițială nu au un caracter liniar pot fi reduse la o problemă de programare liniară. Un exemplu în acest sens ar fi problema găsirii soluțiilor generalizate ale unor sisteme de ecuații liniare supradeterminate pe baza principiului minimizării normei octaedrice sau cubice a vectorului abaterilor.

Norma octaedrică a vectorului abaterilor **V** se scrie ca sumă de module ale elementelor lui: $\|\mathbf{V}\| = \sum_{i=1}^{m} |v_i|$. Am vorbit deja despre minimizarea acestei norme la examinarea soluțiilor unor sisteme de ecuații liniare și la alcătuirea diferitelor tipuri de funcții de verosimilitate în interpretarea statistico-probabilistică a soluțiilor generalizate ale sistemelor supradeterminate. Norma octaedrică nu este funcție liniară de argumentele v_i. Totuși, problema găsirii minimului $\|\mathbf{V}\|$ se poate astfel reformula încît să devină o problemă de programare liniară.

Să clarificăm detaliat cum se face aceasta.

Fie sistemul algebric, liniar supradeterminat

$$\mathbf{AX} = \widetilde{\mathbf{Y}}, \tag{4.16}$$

cu matricea **A** a coeficienților de dimensiuni $m \times n$. Se cere să se găsească o astfel de soluție generalizată $\hat{\mathbf{X}}$, care să minimizeze norma octaedrică a vectorului abaterilor $\mathbf{V} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \widetilde{\mathbf{Y}}$:

$$\sum_{i=1}^{m} |v_i| = \sum_{i=1}^{m} \left| \widetilde{y}_i - \sum_j a_{ij}\hat{x}_j \right| = \min. \tag{4.17}$$

Putem formula această problemă într-o formă mult mai generală, astfel:

Fie sistemul de funcții liniare

$$v_i(x) = a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{in}x_n + a_i \quad (i = 1, 2, \dots, m) \tag{4.18}$$

și sistemul de condiții

$$\eta_k(x) \equiv b_{k1}x_1 + b_{k2}x_2 + \dots + b_{kn}x_n + b_k \geqslant 0 \quad (k = 1, 2, \dots, q). \tag{4.19}$$

Se cere să se determine minimul funcției

$$\mathcal{V}(x) = \sum_{i=1}^{m} |v_i|. \tag{4.20}$$

În comparație cu enunțul inițial al problemei, am introdus sistemul de condiții (4.19) și am înlocuit notațiile prin unele mai obișnuite în problemele de programare liniară. Funcția $\mathcal{V}(x)$, ca sumă de module

de funcţii liniare $v_i(x)$, nu este liniară, ci funcţie liniară pe porţiuni. Folosind faptul că pentru o pereche de numere oarecare α şi β

$$|\alpha+\beta| \leqslant |\alpha| + |\beta|,$$

se poate arăta uşor că $\mathcal{V}(x)$ este o funcţie *convexă*, adică pentru orice α care satisface relaţia $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$, este adevărată inegalitatea

$$\mathcal{V}[\alpha x' + (1-\alpha)x''] \leqslant \alpha\mathcal{V}(x') + (1-\alpha)\mathcal{V}(x'').$$

Astfel formulată, problema găsirii minimului (extremumului) funcţiei $\mathcal{V}(x)$ se numeşte problemă de programare convexă liniară pe porţiuni.

Introducem variabilele suplimentare $z_1, z_2, \ldots, z_m$ astfel ca $|v_i(x)| \leqslant \leqslant z_i$ $(i=1,\ldots,m)$, adică

$$z_i - v_i(x) \geqslant 0 \text{ şi } z_i + v_i(x) \geqslant 0 \quad (i=1, 2, \ldots, m). \tag{4.21}$$

Minimizarea lui $\mathcal{V}(x)$ în prezenţa condiţiilor (4.19) va fi atunci, evident echivalentă cu minimizarea funcţiei liniare

$$Z = \sum_{i=1}^{m} z_i \tag{4.22}$$

în prezenţa condiţiilor (4.19) şi (4.21):

$$\eta_k(x) = b_{k1}x_1 + b_{k2}x_2 + \ldots + b_{kn}x_n \geqslant 0 \quad (k=1, 2, \ldots, q),$$

$$\left.\begin{aligned} \zeta_i(x) &= z_i - a_{i1}x_1 - a_{i2}x_2 - \ldots - a_{in}x_n - a_i \geqslant 0, \\ \xi_i(x) &= z_i + a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \ldots + a_{in}x_n + a_i \geqslant 0 \\ &\quad (i=1, 2, \ldots, m), \end{aligned}\right\} \tag{4.23}$$

unde

$$z_i \geqslant 0 \quad (i=1, 2, \ldots, m) \tag{4.24}$$

Într-adevăr, dacă $x' = \{x_1', x_2', \ldots, x_n'\}$ este punct de minim al funcţiei $\mathcal{V}(x)$, atunci, presupunînd că $z_i' = |v_i(x')|$, toate condiţiile (4.23) şi (4.24) sînt îndeplinite: $z_i' \geqslant 0$; $\eta_k(x') \geqslant 0$, deoarece aceste condiţii sînt îndeplinite la minimizarea lui $\mathcal{V}(x)$; $\zeta_i(x')$ şi $\xi(x')$ vor fi de asemenea mai mari sau egale cu zero, deoarece $|\alpha| - \alpha \geqslant 0$ pentru orice număr real α. Deci

$$\mathcal{V}(x') = \sum_{i=1}^{m} |v_i(x')| = \sum_{i=1}^{m} z_i' = Z' \geqslant Z'', \tag{4.25}$$

unde Z'' este valoarea minimă a funcţiei Z.

Reciproc, dacă x_j'' $(j=1,\ldots,n)$ şi z_i'' $(i=1,\ldots,m)$ sînt acele valori ale variabilelor pentru care funcţia Z atinge un minimum şi în cazul cărora toate inegalităţile (4.23) şi (4.24) sînt satisfăcute, atunci pentru

fiecare pereche $\zeta_i(x'')$ și $\xi_i(x'')$ una din forme se anulează. Dacă ambele forme ar fi fost mai mari decît zero, atunci, micșorînd pe z_i'' corespunzător, am fi obținut o valoare mai mică pentru Z ținînd seama de toate condițiile. Totuși aceasta contrazice faptul că z_i'' minimizează pe Z (odată cu celelalte variabile). Amintindu-ne că $\zeta_i = z_i - v_i(x)$ și $\xi_i = z_i + v_i(x)$, obținem

$$\text{fie} \begin{cases} z_i'' - v_i(x'') = 0, \\ z_i'' + v_i(x'') \geqslant 0, \end{cases}$$

$$\text{fie} \begin{cases} z_i'' - v_i(x'') \geqslant 0, \\ z_i'' + v_i(x'') = 0, \end{cases}$$

adică $z_i'' = |v_i(x'')|$. Ținînd seama de faptul că z_i'' $(i = 1, \ldots, m)$ este punct de minim al lui Z, găsim

$$Z'' = \sum_{i=1}^{m} z_i'' = \sum_{i=1}^{m} |v_i(x'')| \geqslant \mathcal{V}(x''), \tag{4.26}$$

ținînd seama și de condițiile (4.19) pentru $\mathcal{V}$. Comparînd (4.25) cu (4.26) ajungem la concluzia că $x' = x''$, astfel că funcțiile $\mathcal{V}$ și Z își ating minimul pentru unul și același set de variabile $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Problema (4.22) a minimizării lui Z în prezența condițiilor (4.23) și (4.24) este o problemă de programare liniară. Astfel, găsirea minimului sumei modulelor $v_i(x)$, în particular găsirea soluției generalizate a unui sistem supradeterminat în raport cu minimul normei octaedrice a vectorului abaterilor, este redusă la rezolvarea unei probleme de programare liniară (de exemplu prin metoda simplex).

Pentru găsirea soluției generalizate a unor sisteme supradeterminate în raport cu minimul sumei modulelor abaterilor au fost date cîteva metode. Modul de tratare expus mai sus este unul dintre acestea. Nu ne vom opri decît asupra unei metode (altele pot fi găsite în literatura indicată la sfîrșitul capitolului), *metoda iterativă*, care în fiecare etapă se reduce la rezolvarea problemei prin metoda celor mai mici pătrate. Caracteristica de bază a acestei metode este următoarea (vezi, de exemplu, [24]).

Norma octaedrică a vectorului abaterilor **V** poate fi scrisă sub forma (presupunînd că toți $|v_i| \neq 0$):

$$\|\mathbf{V}\| = \sum_i |v_i| = \sum_i \frac{1}{|v_i|} \cdot v_i^2 = \sum_i \frac{1}{|v_i|} \Big(\sum_j a_{ij} x_j - \tilde{y}_i\Big)^2, \tag{4.27}$$

astfel că problema găsirii minimului acesteia este o problemă a celor mai mici pătrate pentru minimul $\mathbf{V}^T\mathbf{W}\mathbf{V}$ cu matricea diagonală a ponderilor $\mathbf{W}$ ale cărei elemente $\mathbf{w}_i$ sînt egale cu $1/|v_i|$. Alegem aproximarea inițială $\hat{\mathbf{X}}^{(0)}$, calculăm vectorul abaterilor pentru această aproximare,

$\mathbf{V}^{(0)} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{X}}^{(0)} - \tilde{\mathbf{Y}}$, şi folosim elementele acestuia pentru găsirea ponderilor $w_i^{(0)} = 1/|v_i^{(0)}|$. Rezolvînd cu aceste ponderi problema prin metoda celor mai mici pătrate, găsim vectorul $\hat{\mathbf{X}}^{(1)}$ pe care îl folosim apoi pentru găsirea lui $\mathbf{V}^{(1)}$ şi $\mathbf{W}^{(1)}$ ş.a.m.d. În acest caz, se poate arăta că în fiecare etapă

$$\sum_i \left| \sum_j a_{ij}\hat{x}_j^{(l+1)} - \tilde{y}_i \right| \leqslant \sum_i \left| \sum_j a_{ij}\hat{x}_j^{(l)} - \tilde{y}_i \right|,$$

unde vectorul $\mathbf{X}^{(l)}$ este determinat ca soluţie a problemei celor mai mici pătrate din etapa întîi a iteraţiilor (în acest caz, dacă $v_i^{(l)} = 0$, în matricea ponderală $\mathbf{W}^{(l)}$ în loc de $1/|v_i^{(l)}| = \infty$ se scrie un număr pozitiv oarecare destul de mare). Şirul vectorilor $\hat{\mathbf{X}}^{(l)}$ converge către vectorul $\hat{\mathbf{X}}$, pentru care vectorul abaterilor $\mathbf{V}$ este minim în raport cu norma octaedrică (cu suma modulelor abaterilor).

Această metodă este deosebită prin aceea că reduce problema minimizării sumei modulelor la aplicarea metodei celor mai mici pătrate, cu factori ponderali „conveniţi", punînd în evidenţă legătura strînsă dintre aceste metode.

Problema aproximării lui Cebîşev în cazul unui sistem supradeterminat de ecuaţii liniare

Dintre problemele care se reduc la o problemă de programare liniară face parte şi găsirea punctului lui Cebîşev al unui sistem de ecuaţii supradeterminate:

$$\mathbf{AX} = \tilde{\mathbf{Y}},$$

adică un vector $\hat{\mathbf{X}}^*$ pentru care vectorul abaterilor $\mathbf{V}$ este minim în raport cu norma cubică:

$$\|\mathbf{V}\| = \max \left| \sum_{j=1}^{n} a_{ij}x_j - \tilde{y}_i \right|, \tag{4.28}$$

adică

$$\min_x \|\mathbf{V}\| = \min_x \max_{1\leqslant i\leqslant m} \left| \sum_{j=1}^{n} a_{ij}x_j - \tilde{y}_i \right| = \max_{1\leqslant i\leqslant m} \left| \sum_{j=1} a_{ij}x_j^* - \tilde{y}_i \right|. \tag{4.29}$$

Această problemă se formulează mai general astfel. Fie sistemul de ecuaţii liniare $(m > n)$:

$$v_i(x) = a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \ldots + a_{in}x_n + a_i = 0 \tag{4.30}$$

$$(i = 1, 2, \ldots, m),$$

și condițiile liniare

$$\eta_k(x) = b_{k1}x_1 + b_{k2}x_2 + \ldots + b_{kn}x_n + b_k \geqslant 0 \qquad (4.31)$$

$$(k = 1,\ 2, \ldots, q).$$

Se cere să se determine punctul lui Cebîșev al sistemului, adică un astfel de vector $\hat{\mathbf{X}}^*$, pentru care

$$\max_{1\leqslant i\leqslant m} |v_i(x^*)| = \min_{x} \max_{1\leqslant i\leqslant m} |v_i(x)|. \qquad (4.32)$$

Din punct de vedere geometric, $\hat{\mathbf{X}}^*$ este un punct care se abate cel mai puțin de la întregul sistem de hiperplane $v_i(x) = 0$. Pentru oricare alt punct $\mathbf{X}$ distanța pînă la un hiperplan oarecare dintre acestea (înțeleasă ca $|v_i(x)|$) se dovedește a fi în mod obligatoriu mai mare decît pentru $\hat{\mathbf{X}}^*$.

Funcția

$$Z = \max_{1\leqslant i\leqslant m} |v_i(x)| \qquad (4.33)$$

este o funcție convexă liniară pe porțiuni. De aceea, găsirea minimului acesteia este o problemă de programare convexă liniară pe porțiuni. Totuși, ea se poate reduce fără greutate la o problemă de programare liniară prin aceeași metodă ca și cea folosită la punctul precedent.

Introducem o variabilă suplimentară x_0, astfel ca $x_0 \geqslant |v_i(x)|$ $(i = 1, 2, \ldots, m)$. Atunci problema găsirii punctului lui Cebîșev, sau problema aproximării lui Cebîșev, este echivalentă cu următoarea:

Fie forma liniară

$$Z = x_0 \qquad (4.34)$$

și sistemul de condiții

$$\left.\begin{aligned} \zeta_i(x) &= x_0 - a_{i1}x_1 - \ldots - a_{in}x_n - a_i \geqslant 0) \\ \xi_i(x) &= x_0 + a_{i1}x_1 + \ldots + a_{in}x_n + a_i \geqslant 0 \end{aligned}\right\} (i = 1, \ldots, m), \qquad (4.35)$$

$$\eta_k(x) = b_{k1}x_1 + \ldots + b_{kn}x_n + b_i \geqslant 0, \qquad (4.36)$$

$$x_0 \geqslant 0. \qquad (4.37)$$

Se cere să se determine minimul formei liniare (4.34).

Această problemă de programare liniară se numește *asociată* problemei aproximării lui Cebîșev. În lipsa condițiilor (4.36), ea conduce la găsirea unei soluții generalizate (în sensul normei cubice) a sistemului de ecuații liniare supradeterminat.

Faptul că cele două probleme — aproximarea lui Cebîșev și asociata sa — sînt echivalente se demonstrează la fel ca la examinarea problemei minimizării sumei modulelor.

Ca și în cazul celor mai mici module, găsirea aproximării lui Cebîșev se poate face și cu alți algoritmi. În particular, și aici problema se poate rezolva pe cale iterațională, folosind în fiecare etapă metoda celor mai mici pătrate.

Programarea pătratică

Găsirea celei mai bune aproximări (a soluției generalizate a unui sistem de ecuații algebrice) se face pe baza normei euclidiene, iar asupra parametrilor (variabilelor) x_j se impun condiții suplimentare sub formă de inegalități. Atunci apare o nouă problemă, care este un caz particular al așa-numitei probleme a programării pătratice. Ultima se formulează astfel.

Fie forma pătratică

$$T(\mathbf{X}) = \frac{1}{2}\sum_{i,\, j=1}^{n} c_{ij}x_i x_j + \sum_{i=1}^{n} c_i x_i = \frac{1}{2}\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{C}\mathbf{X} + \mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} \qquad (4.38)$$

și sistemul de condiții liniare

$$\eta_k(x) = b_{k1}x_1 + b_{k2}x_2 + \dots + b_{kn}x_n + b_k \geqslant 0 \quad (\mathbf{B}\mathbf{X} + \mathfrak{B} \geqslant 0). \qquad (4.39)$$

Se cere să se determine un vector $\mathbf{X}^*$ pentru care forma pătratică (4.38) își atinge minimul.

De obicei, problema dată se rezolvă cu condiția suplimentară de convexitate a formei pătratice $T(\mathbf{X})$:

$$T[\alpha\mathbf{X} + (1-\alpha)\mathbf{Y}] \leqslant \alpha T(\mathbf{X}) + (1-\alpha)T(\mathbf{Y}) \quad (0 \leqslant \alpha \leqslant 1). \qquad (4.40)$$

Dacă se înlocuiește în (4.38) vectorul $\mathbf{X}$ cu vectorul $\alpha\mathbf{X} + (1-\alpha)\mathbf{Y}$, obținem

$$\begin{aligned} T[\alpha\mathbf{X} + (1-\alpha)\mathbf{Y}] &= \frac{1}{2}\alpha^2\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{C}\mathbf{X} + \frac{1}{2}(1-\alpha)^2\mathbf{Y}^{\mathrm{T}}\mathbf{C}\mathbf{Y} + \\ &+ \frac{1}{2}\alpha(1-\alpha)\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{C}\mathbf{Y} + \frac{1}{2}\alpha(1-\alpha)\mathbf{Y}^{\mathrm{T}}\mathbf{C}\mathbf{X} + \\ &+ \alpha\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} + (1-\alpha)\mathbf{C}^{\mathrm{T}}\mathbf{Y} = \alpha T(\mathbf{X}) + (1-\alpha)T(\mathbf{Y}) - \\ &- \frac{1}{2}\alpha(1-\alpha)(\mathbf{X}-\mathbf{Y})^{\mathrm{T}}\mathbf{C}(\mathbf{X}-\mathbf{Y}). \end{aligned}$$

Pentru ca inegalitatea (4.40) să fie îndeplinită, este necesar să se ceară ca, pentru oricare $\mathbf{X}$ și $\mathbf{Y}$,

$$(\mathbf{X}-\mathbf{Y})^{\mathrm{T}}\mathbf{C}(\mathbf{X}-\mathbf{Y}) \geqslant 0 \qquad (4.41)$$

Matricile **C** care satisfac această condiţie se numesc pozitiv semidefinite sau negativ definite*.

Forma pătratică T va fi convexă dacă matricea ei **C** este pozitiv semidefinită.

În particular, dacă x_j sînt componentele vectorului abaterilor, iar $c_{ij} = 1$ pentru $i = j$, $c_{ij} = 0$, pentru $i \neq j$ şi $c_i = 0$, ajungem la formularea standard a metodei celor mai mici pătrate în prezenţa condiţiilor (4.39).

5. Condiţionare şi regularizare

La rezolvarea sistemelor algebrice liniare ne lovim deseori de problema unei proaste condiţionări.

De exemplu, dacă pentru sistemul

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y} \tag{5.1}$$

unor mici modificări ale elementelor matricii **A** sau ale vectorului **Y** le corespund modificări destul de mari ale soluţiilor (printre acestea şi ale celor generalizate), se spune că sistemul nu este bine condiţionat.

Importanţa cercetării acestei probleme decurge din faptul că elementele vectorului **Y** pot fi mărimi experimentale în probleme de fizică sau de chimie fizică. Erorile comise în determinarea lor se răsfrîng asupra mărimilor calculate ale parametrilor (necunoscutelor) x_j. În cazul unei proaste condiţionări, aceste erori influenţează puternic variaţiile valorilor parametrilor, de unde rezultă o exactitate mică a valorilor calculate ale parametrilor.

Pentru a clarifica în care cazuri sistemul (5.1) este prost condiţionat, dăm nişte creşteri Δa_{ij} elementelor matricii **A** şi nişte creşteri Δy_i elementelor vectorului **Y**; soluţiile x_j vor creşte cu Δx_j:

$$(\mathbf{A} + \Delta\mathbf{A})(\mathbf{X} + \Delta\mathbf{X}) = \mathbf{Y} + \Delta\mathbf{Y},$$

sau, ţinînd seama de (5.1),

$$\mathbf{A}\Delta\mathbf{X} + \Delta\mathbf{A}\Delta\mathbf{X} = \Delta\mathbf{Y} - \Delta\mathbf{A}\mathbf{X}. \tag{5.2}$$

Presupunem că matricile **A** şi **A** + Δ**A** sînt pătrate şi nesingulare. Înmulţim la stînga pe (5.2) cu $(\mathbf{A} + \Delta\mathbf{A})^{-1}$:

$$\Delta\mathbf{X} = (\mathbf{A} + \Delta\mathbf{A})^{-1}(\Delta\mathbf{Y} - \Delta\mathbf{A}\mathbf{X}), \tag{5.3}$$

* În limba română se utilizează cu precădere primul termen. (*N.T.*)

ceea ce se poate scrie, de asemenea,

$$\Delta \mathbf{X} = (\mathbf{E} + \mathbf{A}^{-1}\Delta\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^{-1}(\Delta\mathbf{Y} - \Delta\mathbf{A}\mathbf{X}). \tag{5.4}$$

La o creştere suficient de mică $\Delta\mathbf{A}$ a matricii nesingulare $\mathbf{A}$ se poate neglija al doilea termen din prima paranteză în comparaţie cu matricea unitate $\mathbf{E}$, $(\mathbf{E} + \mathbf{A}^{-1}\,\Delta\mathbf{A})^{-1} \approx \mathbf{E}$, astfel că

$$\Delta\mathbf{X} \approx \mathbf{A}^{-1}(\Delta\mathbf{Y} - \Delta\mathbf{A}\mathbf{X}). \tag{5.5}$$

În acest caz se obţine o egalitate aproximativă, care arată că dacă $\det\mathbf{A}$ este mic şi, corespunzător, $\det\mathbf{A}^{-1}$ este mare, atunci în matricea $\mathbf{A}^{-1}$ apar elemente mari, ceea ce antrenează după sine apariţia unor elemente Δx_j mari. Acest rezultat se poate obţine, dealtfel, şi direct din formula (5.3).

Analog, la rezolvarea unui sistem supradeterminat prin metoda celor mai mici pătrate, în prezenţa unor creşteri mici ale lui $\mathbf{A}$ şi $\widetilde{\mathbf{Y}}$, sistemul de ecuaţii normale devine

$$(\mathbf{A} + \Delta\mathbf{A})^{\mathrm{T}}(\mathbf{A} + \Delta\mathbf{A})\,(\hat{\mathbf{X}} + \Delta\hat{\mathbf{X}}) = (\mathbf{A} + \Delta\mathbf{A})^{\mathrm{T}}(\widetilde{\mathbf{Y}} + \Delta\widetilde{\mathbf{Y}}).$$

Ţinînd seama de ecuaţiile iniţiale $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\widetilde{\mathbf{Y}}$ şi păstrînd numai termenii liniari în raport cu creşterile, obţinem

$$\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}\Delta\hat{\mathbf{X}} \approx \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\Delta\widetilde{\mathbf{Y}} + \Delta\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\widetilde{\mathbf{Y}} - (\Delta\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A} + \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\Delta\mathbf{A})\,\hat{\mathbf{X}},$$

sau, deoarece $\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} = \hat{\mathbf{Y}}$,

$$\Delta\hat{\mathbf{X}} \approx (\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A})^{-1}[\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\Delta\mathbf{Y} + \Delta\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\widetilde{\mathbf{Y}} - (\Delta\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A} + \mathbf{A}^{\mathrm{T}}\Delta\mathbf{A})\,\hat{\mathbf{X}}] =$$

$$= (\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A})^{-1}[\mathbf{A}^{\mathrm{T}}(\Delta\widetilde{\mathbf{Y}} - \Delta\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}}) + \Delta\mathbf{A}^{\mathrm{T}}(\widetilde{\mathbf{Y}} - \hat{\mathbf{Y}}). \tag{5.6}$$

Şi în acest caz elementele $\Delta\hat{\mathbf{X}}$ vor fi importante dacă elementele $(\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A})^{-1}$ sînt mari, adică dacă matricea $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}$ este apropiată de o matrice singulară.

Se pot face şi estimări cantitative pentru mărimile Δx_j (sau $\Delta\hat{x}_j$). Astfel, de exemplu, pentru sistemele de ecuaţii (5.1), avînd matricea pătrată nesingulară $\mathbf{A}$, este adevărată următoarea inegalitate [11]:

$$\|\Delta\mathbf{X}\| = \left(\sum_{j=1}^{n}\Delta x_j^2\right)^{1/2} \leqslant \frac{\|\Delta\mathbf{Y}\|}{(\det\mathbf{A})^2}\cdot\left(\frac{\sum\limits_{i,j=1}^{n} a_{ij}^2}{n-1)}\right)^{n-1}, \tag{5.7}$$

unde $\|\Delta\mathbf{Y}\|$ este norma euclidiană a lui $\Delta\mathbf{Y}$.

O estimare asemănătoare se poate obţine şi prin folosirea normei octaedrice $\|\cdot\|_2$:

$$|\Delta x_j| \leqslant \frac{\sum_{i=1}^{n} |b_{ij}|}{1 - \varepsilon \sum_{i,j=1}^{n} |b_{ij}|} (\|\Delta \mathbf{Y}\|_2 + \varepsilon \|\mathbf{X} + \Delta \mathbf{X}\|_2), \qquad (5.8)$$

unde b_{ij} sînt elementele matricii inverse $\mathbf{A}^{-1}$ iar $\varepsilon = \max |\Delta a_{ij}|$, adică elementul maxim dintre elementele matricii $\Delta\mathbf{A}$. Şi aici estimarea este determinată de elementele matricii inverse: dacă $|b_{ij}|$ sînt mari, atunci numărătorul fracţiei este mare, în timp ce numitorul poate fi apropiat de zero.

Criteriul de condiţionare

Este puţin util să continuăm o astfel de enumerare a estimărilor deoarece imaginea este şi aşa destul de clară. Condiţionarea bună sau proastă este strîns legată de mărimea determinantului matricii inverse şi de mărimea elementelor sale. Au fost introduse un număr mare de diferite criterii care să definească condiţionarea, dintre care cel mai simplu este mărimea *determinantului normat* al matricii **A**.

Introducerea determinantului normat este legată de faptul că pentru toate matricile este necesar un criteriu unic de condiţionare. Pe de altă parte, dacă o matrice **A** se înmulţeşte cu un număr α, soluţia problemei va fi echivalentă cu soluţia unui sistem de ecuaţii avînd matricea **A** şi necunoscutele αx_j. De aceea, matricile care se deosebesc numai printr-un factor numeric trebuie să fie echivalente din punct de vedere al condiţionării. La normare, orice matrice **A** se înmulţeşte cu un astfel de număr $\alpha_{\mathbf{A}}$, depinzînd de elementele a_{ij}, astfel încît

$$0 \leqslant \alpha_{\mathbf{A}} |\det \mathbf{A}| \leqslant 1. \qquad (5.9)$$

Mai exact, numărul $\alpha_{\mathbf{A}}$ se determină din următoarele considerente.

Să-l considerăm pe **A** drept un vector-linie compus din vectori-coloană $\mathbf{A}_j$ şi să împărţim fiecare vector-coloană cu lungimea acestuia, $(\mathbf{A}_j,\mathbf{A}_j)^{1/2}$. Obţinem o matrice care constă din vectori unitari, $\mathbf{A}_j' = \mathbf{A}_j/(\mathbf{A}_j,\mathbf{A}_j)^{1/2}$, al cărei determinant satisface, aşa cum se poate arăta, relaţia (5.9). O astfel de normare a coloanelor este *echivalentă* cu înmulţirea determinantului **A**, cu un număr

$$\alpha_{\mathbf{A}}^{n} = \left[\prod_{j=1}^{n} (\mathbf{A}_j,\mathbf{A}_j)\right]^{-1/2} = \left[\prod_{j=1}^{n} \left(\sum_{i=1}^{n} a_{ij}^2\right)\right]^{-1/2},$$

unde $\prod_{j=1}^{n}$ înseamnă produsul tuturor factorilor $(\mathbf{A}_j,\mathbf{A}_j)$, cu indicele j

parcurgînd valori de la 1 la n. Deoarece egalitatea $\alpha_A^n \det \mathbf{A} = \det \alpha_A \mathbf{A}$ este adevărată, atunci, înmulţind pe **A** cu α_A ajungem ca relaţia (5.9) să fie îndeplinită. Notăm matricea normată $\alpha_A \mathbf{A}$ cu $\mathbf{A}_N$. Atunci, dacă $|\det \mathbf{A}_N|$ este apropiat de zero, sistemul va fi prost condiţionat, dacă este apropiat de 1, el va fi bine condiţionat. Cea mai bună condiţionare se realizează cînd $|\det \mathbf{A}_N| = 1$; aceasta înseamnă, aşa cum arată o analiză amănunţită, că matricea $\mathbf{A}_N$ este ortogonală.

Drept alte două criterii de condiţionare pot fi alese cele două numere ale lui Turing:

$$\text{numărul } N \equiv \nu(\mathbf{A}) = \frac{1}{n} \operatorname{Sp} \mathbf{A}^T \mathbf{A} \cdot \operatorname{Sp}(\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1},$$

$$\text{numărul } M \equiv \mu(\mathbf{A}) = n \max_{i,j} |a_{ij}| \cdot \max_{i,j} |b_{ij}|$$

(b_{ij} este element al matricii $\mathbf{A}^{-1}$) şi, de asemenea,

$$\text{numărul } H \equiv \eta(\mathbf{A}) = \| \mathbf{A} \| \cdot \| \mathbf{A}^{-1} \|,$$

unde $\| \mathbf{A} \|$ este aşa-numita *normă a matricii*, egală cu valoarea maximă $(\mathbf{AX}, \mathbf{AX})^{1/2}$ în raport cu toţi vectorii unitari: $(\mathbf{X}, \mathbf{X}) = 1$. Se mai foloseşte şi numărul lui Todd, egal cu $\eta^2(\mathbf{A})$. Toate aceste numere, spre deosebire de determinantul normat, sînt mai mari sau egale cu unitatea, iar cea mai mică valoare, egală cu unitatea, se obţine pentru matricile cel mai bine condiţionate. Cu cît numerele menţionate sînt mai mari, cu atît sistemul este mai prost condiţionat. Numerelor $\nu(\mathbf{A})$ şi $\mu(\mathbf{A})$ li se poate da un sens probabilistic dacă se consideră că vectorul **Y** este dat exact, iar elementele **A** sînt mărimi aleatoare independente, cu valori independente a_{ij} şi cu aceeaşi dispersie, suficient de mică în comparaţie cu mărimea elementelor a_{ij}. De exemplu, numărul N, adică $\nu(\mathbf{A})$, arată de cîte ori raportul dintre media pătratică a erorilor în x_j şi media pătratică a necunoscutelor înseşi întrece raportul dintre media pătratică a erorilor în coeficienţii a_{ij} şi media pătratică a coeficienţilor înşişi.

Pentru sisteme prost condiţionate apare problema alegerii algoritmului de rezolvare. Practic, toţi algoritmii examinaţi în paragrafele precedente sînt puţin utili pentru rezolvarea acestora, deoarece la efectuarea calculelor, în fiecare etapă va apare o eroare oarecare $\Delta\mathbf{A}$ în matricea **A**, de exemplu pe seama rotunjirii sau a preciziei maxime oferite de calculatoarele electronice şi, de asemenea, în urma pierderii neînsemnate de cifre semnificative în urma scăderilor. În final acestea pot duce la o denaturare destul de apreciabilă a soluţiei. Pentru astfel de sisteme se cer algoritmi aşa-numiţi stabili, care permit să se excludă apariţia unor erori nedorite, legate, în particular, de o proastă condiţionare. Metoda cea mai generală şi cea mai des folosită este metoda regularizării, elaborată de A. N. Tihonov.

Probleme incorect puse

Teoria regularizării dată de A. N. Tihonov se poate aplica unui cerc larg de probleme. În ceea ce ne interesează intră o parte destul de restrînsă a acestor aplicații, și anume rezolvarea problemelor de algebră liniară puse incorect, legate de găsirea soluțiilor unor sisteme de ecuații algebrice liniare. Vom da mai întîi unele definiții de care vom avea nevoie.

Fie problema $\mathcal{R}$ de definire a funcției $f(x) \in \mathfrak{R}_x$ în raport cu o funcție dată $g(y) \in \mathfrak{R}_y$, pe care o vom scrie astfel: $f(x) = \mathcal{R}[x, g(y)]$. Aici $\mathfrak{R}_x$ și $\mathfrak{R}_y$ sînt spațiile corespunzătoare în care sînt definite $f(x)$ și $g(y)$. Problema $\mathcal{R}$ este *pusă corect* dacă

1. oricărei funcții $g(y) \in \mathfrak{R}_y$ îi corespunde o soluție $f(x) \in \mathfrak{R}_x$;
2. soluția $f(x)$ este definită unic prin $g(y)$;
3. soluția $f(x)$ depinde continuu de $g(y)$ în metricile din $\mathfrak{R}_y$ și, respectiv, $\mathfrak{R}_x$.

Ultima condiție înseamnă că pentru orice număr $\varepsilon > 0$ se va găsi un $\delta > 0$ astfel încît dacă $\| g'(y) - g(y) \|_{\mathfrak{R}_y} < \delta$, atunci $\| f'(x) - f(x) \|_{\mathfrak{R}_x} < \varepsilon$, unde $f(x)$ este soluția problemei $\mathcal{R}$ pentru $g(y)$, iar $f'(x)$ soluția problemei $\mathcal{R}$ pentru $g'(y)$. Simbolurile $\| \ \|_{\mathfrak{R}_y}$ și $\| \ \|_{\mathfrak{R}_x}$ înseamnă că normele sînt scrise în spațiile corespunzătoare.

Dacă problema $\mathcal{R}$ nu satisface cel puțin una din aceste condiții, atunci ea este *incorect pusă*.

Pentru sistemele de ecuații liniare

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y} \text{ sau } \mathbf{AX} = \widetilde{\mathbf{Y}},$$

$$f(x) = \mathbf{X} \in \mathfrak{R}_n, \ g(y) \equiv \mathbf{Y} \text{ sau } \widetilde{\mathbf{Y}} \in \mathfrak{R}_m. \tag{5.10}$$

Dacă sistemul este supradeterminat, nu fiecărui vector $\widetilde{\mathbf{Y}}$ îi corespunde o soluție $\mathbf{X}$ (în sens obișnuit). Condiția 1 nu este deci îndeplinită. Dacă sistemul este subdeterminat, soluția nu este unică, astfel că nu este îndeplinită condiția 2. În ambele cazuri, problema este incorect pusă. Dacă sistemul este subdeterminat și det $\mathbf{A} \neq 0$, atunci, așa cum se știe, sistemul are o soluție unică și condițiile 1—3 sînt îndeplinite. Să vedem, totuși, ce se întîmplă dacă **A** și **Y** din ecuația (5.10) nu sînt cunoscute exact, ci cu o anumită eroare, legată fie de caracterul definirii lor (în raport cu datele experimentale), fie de caracterul calculelor (de exactitatea lor). Atunci, în special în cazul unui număr mare de necunoscute, det**A** poate fi comparabil cu eroarea și în limitele acestei erori nu vom putea spune dacă determinantul sistemului exact, avînd matricea **A**, se anulează. De răspunsul la această problemă depinde dacă vom obține o soluție, o mulțime infinită de soluții, sau nici o soluție. Chiar dacă soluția este unică (det $\widetilde{\mathbf{A}} \neq 0$), din formulele lui

Krammer rezultă ca $x_j = \frac{\det \widetilde{A}_j}{\det \widetilde{A}}$ şi cînd mărimea det $\widetilde{A}$ este de acelaşi ordin de mărime cu eroarea, soluţia devine instabilă (sistem prost condiţionat).

În acest caz, condiţia 3 practic dispare şi problema devine incorect enunţată. Situaţii analoage apar şi în sistemele în care $\rho(A) < m,n$ unde, în afară de aceasta, dispare şi condiţia 2. Aşa cum am spus, condiţionarea proastă însoţeşte deseori şi rezolvarea sistemelor de ecuaţii normale. Prin urmare, problemele de rezolvare a sistemelor algebrice liniare, aparţin celor incorect enunţate deoarece:

a) o soluţie poate să nu existe;

b) o soluţie unică poate să nu existe;

c) soluţia poate să fie instabilă (sistem prost condiţionat).

În paragraful 1 s-a arătat că lipsa soluţiilor se evită trecînd la formarea unor soluţii generalizate. Dacă într-un astfel de caz problema se reduce la găsirea celei mai bune aproximări în raport cu o normă oarecare, adică la găsirea minimului normei $\| AX - \widetilde{Y} \|$, atunci soluţia este unică. Aceasta se numeşte deseori soluţie normală a sistemului $AX = \widetilde{Y}$. Pentru soluţia normală lungimea vectorului abaterilor este minimă prin însăşi construcţia lui. Dacă soluţia generalizată nu este unică şi sistemul omogen $AX^{(0)} = 0$ are soluţii nebanale (iar $A(X + \alpha X^{(0)}) - \widetilde{Y} = AX - \widetilde{Y}$), drept soluţie normală se alege vectorul X (unic) de lungime minimă. O particularitate caracteristică acestui vector constă în faptul că el este ortogonal cu toate soluţiile sistemului omogen $(X^{(0)}, X) = 0$. Soluţia normală există întotdeauna şi, în afară de aceasta, este unică. Aflarea practică a acestuia poate fi îngreunată de proasta condiţionare a matricii corespunzătoare a coeficienţilor (soluţie instabilă).

Regularizarea rezolvării sistemelor de ecuaţii liniare

Pentru a obţine soluţii stabile este necesar să se regularizeze algoritmul soluţiei. Prin aceasta se înţelege că trebuie să găsim o soluţie normală $X^{(H)}$ pentru problema exactă $AX = Y$, care satisface condiţia de minim a normei acestui vector, $\| X^{(H)} \| = \min$. Vectorul abaterilor $V = AX - Y$ este egal cu zero pentru problema exactă, astfel că $\| AX^{(H)} - Y \| = 0$.

Într-adevăr, există o matrice $\widetilde{A}$ aproximativă şi un vector $\widetilde{Y}$ aproximativ. În consecinţă, vectorul abaterilor poate fi în general ori-

care, în limitele erorii cu care sînt daţi $\widetilde{\mathbf{A}}$ şi $\widetilde{\mathbf{Y}}$, iar pentru găsirea soluţiei normale trebuie să cerem să fie îndeplinite două condiţii:

$$\| \hat{\mathbf{X}} \| = \min,$$

$$\| \mathbf{V} \| \equiv \| \widetilde{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{X}} - \widetilde{\mathbf{Y}} \| \leqslant \delta, \qquad (5.11)$$

unde δ este eroarea totală de calcul a lui $\widetilde{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{X}} - \widetilde{\mathbf{Y}}$. Prima condiţie corespunde faptului că soluţia este normală, iar a doua faptului că vectorul abaterilor este definit între aceleaşi limite de eroare ca şi $\hat{\mathbf{A}}$ şi $\widetilde{\mathbf{Y}}$. Această din urmă condiţie este, evident, mult mai slabă decît cea dintîi, $\| \hat{\mathbf{A}}\mathbf{X} - \widetilde{\mathbf{Y}} \| = 0$.

Se poate arăta că în cazul folosirii normei euclidiene, soluţia problemei (5.11) este echivalentă cu găsirea soluţiei sistemului algebric liniar

$$\alpha\hat{\mathbf{X}}_\alpha + \widetilde{\mathbf{A}}^T\widetilde{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{X}}_\alpha = \widetilde{\mathbf{A}}^T\widetilde{\mathbf{Y}} \quad (\alpha > 0), \qquad (5.12)$$

unde $\hat{\mathbf{X}}_\alpha$ este soluţie pentru un α dat, iar α este un număr pozitiv oarecare, care satisface inegalitatea

$$0 < \alpha \leqslant \frac{\delta \| \widetilde{\mathbf{A}} \|^2}{\| \widetilde{\mathbf{Y}} \| - \delta} \cdot \qquad (5.13)$$

Prin norma $\|\widetilde{\mathbf{A}}\|$ se înţelege valoarea maximă $(\widetilde{\mathbf{A}}\mathbf{X}, \widetilde{\mathbf{A}}\mathbf{X})^{1/2}$ pe mulţimea vectorilor unitate $\mathbf{X}$.

Sistemul de ecuaţii liniare (5.11) are întotdeauna o soluţie unică pentru $\alpha > 0$. Mai mult, soluţia acestui sistem este stabilă şi unor modificări mici ale lui $\widetilde{\mathbf{Y}}$ şi $\widetilde{\mathbf{A}}$ le corespund modificări mici ale lui $\widetilde{\mathbf{X}}_\alpha$. Limitarea (5.13) pentru α decurge din a doua condiţie (5.11). α se alege astfel ca $\| \widetilde{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{X}}_a - \widetilde{\mathbf{Y}} \| = \delta$. Eroarea δ este dată de la început. Soluţia problemei nu depinde în mod critic de alegerea lui δ cu condiţia ca δ să nu se micşoreze. Cu alte cuvinte, dacă eroarea δ este dublată, eroarea de care este afectat $\hat{\mathbf{X}}$ nu se măreşte mai mult decît dublu [62].

Prin urmare, *regularizarea* se reduce la aceea că, în locul sistemului iniţial prost condiţionat

$$\mathbf{AX} = \widetilde{\mathbf{Y}}, \qquad (5.14)$$

a cărui soluţie normală are norma minimă,

$$\| \mathbf{X}^{(H)} \| = \min \qquad (5.15)$$

şi este instabilă, se caută soluţia sistemului

$$(\alpha \mathbf{E} + \mathbf{A}^T\mathbf{A})\,\mathbf{X} = \mathbf{A}^T\widetilde{\mathbf{Y}} \quad (\alpha > 0), \tag{5.16}$$

care are proprietatea că este stabilă. Parametrul de regularizare α se alege conform unei condiţii de tip (5.13). Se poate arăta că atunci cînd $\alpha \to 0$, soluţia sistemului regularizat (5.16) tinde către soluţia normală (5.14).

La scrierea ecuaţiilor (5.14) şi (5.16) prin matricea **A** se poate înţelege atît matricea „reală" **A**, dacă este cunoscută, cît şi matricea aproximativă $\widetilde{\mathbf{A}}$. În cele ce urmează vom folosi această convenţie.

Funcţionale regularizante

Dacă folosim metoda calculului variaţional, putem stabili că soluţia problemei

$$\|\hat{\mathbf{X}}\| = \min,$$

$$\|\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \widetilde{\mathbf{Y}}\| \leqslant \delta$$

este echivalentă cu găsirea minimului expresiei

$$M\alpha[\mathbf{X}, \mathbf{A}, \widetilde{\mathbf{Y}}] = \|\mathbf{A}\mathbf{X} - \widetilde{\mathbf{Y}}\|^2 + \alpha\,\|\mathbf{X}\|^2, \tag{5.17}$$

adică cu găsirea unui astfel de vector $\hat{\mathbf{X}}$ pentru care această expresie are valoare minimă printre valorile sale corespunzătoare vectorilor **X** din spaţiul $\mathcal{R}_n$.

Orice regulă care pune în corespondenţă un vector (sau o funcţie) cu un număr se numeşte *funcţională*.

Conform acestei definiţii, $M\alpha[\mathbf{X}, \mathbf{A}, \widetilde{\mathbf{Y}}]$ este o funcţională, deoarece fiecărui vector **X** i se pune în corespondenţă un număr, care poate fi determinat după următoarea regulă: se află pătratul normei vectorului $\mathbf{AX} - \widetilde{\mathbf{Y}}$ şi la aceasta se adaugă pătratul normei vectorului **X**, înmulţit cu α. Orice normă a unui vector este de asemenea o funcţională.

Vectorul $\hat{\mathbf{X}}$ pentru care funcţionala îşi atinge extremum-ul se numeşte *punct extremal* al acesteia. Definirea punctului extremal al funcţionalei $M\alpha$ este echivalentă cu găsirea soluţiei normale regularizate a sistemului (5.16). De aceea, $M\alpha[\mathbf{X}, \mathbf{A}, \widetilde{\mathbf{Y}}]$ se numeşte *funcţională regularizantă* sau *regularizator*. Dacă α tinde către zero, punctele extremale ale funcţionalelor tind către soluţia normală a sistemului iniţial de ecuaţii.

Tratarea funcţională a construirii soluţiilor regularizate este foarte utilă şi productivă, deoarece, în afară de algoritmul de regularizare

indicat, permite să se construiască o mulţime de alţi algoritmi. Astfel, în fiecare algoritm se dă o funcţională oarecare, pentru care punctul extremal (minim) $\hat{\mathbf{X}}$ este în acelaşi timp soluţie regularizată a sistemului algebric liniar iniţial.

Vom da două exemple de construire a unor astfel de funcţionale.

$$1.\ M'_\alpha[\mathbf{X}, \mathbf{A}, \widetilde{\mathbf{Y}}] = \| \mathbf{AX} - \widetilde{\mathbf{Y}} \|^2 + \alpha \| \mathbf{X} - \overline{\mathbf{X}} \|^2, \qquad (5.18)$$

unde $\overline{\mathbf{X}}$ este un vector fix oarecare. Ecuaţia care determină punctul minim $\hat{\mathbf{X}}'_\alpha$, adică soluţia regularizată a sistemului algebric liniar, are forma

$$(\alpha \mathbf{E} + \mathbf{A}^T\mathbf{A})\, \hat{\mathbf{X}}'_\alpha = \mathbf{A}^T\widetilde{\mathbf{Y}} + \alpha\overline{\mathbf{X}}. \qquad (5.19)$$

$$2.\ M''_\alpha[\mathbf{X}, \mathbf{A}, \widetilde{\mathbf{Y}}] = \| \mathbf{AX} - \widetilde{\mathbf{Y}} \| + \alpha \| \mathbf{BX} \|^2. \qquad (5.20)$$

Matricii **B** i se impun condiţiile să fie simetrică şi pozitiv semidefinită. Pentru această funcţională, găsirea punctului minim $\hat{\mathbf{X}}''_\alpha$ se reduce la rezolvarea sistemului

$$(\alpha \mathbf{B} + \mathbf{A}^T\mathbf{A})\, \hat{\mathbf{X}}''_\alpha = \mathbf{A}^T\widetilde{\mathbf{Y}}. \qquad (5.21)$$

Forma termenului regularizant $\alpha\mathbf{E}$ adăugat la $\mathbf{A}^T\mathbf{A}$, reprezentată de la început, are faţă de alte forme avantajul, că, atunci cînd eroarea δ din **A** şi $\widetilde{\mathbf{Y}}$ tinde către zero, soluţia ecuaţiilor (5.16) tinde către soluţia normală pentru $\mathbf{AX} = \widetilde{\mathbf{Y}}$ cu viteză maximă posibilă.

Problema programării liniare

Metodele de regularizare se dovedesc comode şi la rezolvarea problemelor de programare liniară, în care sistemul de condiţii are, de exemplu, forma

$$-\mathbf{AX} + \mathcal{A} = 0, \quad -\mathbf{BX} + \mathcal{B} \geqslant 0 \qquad (5.22)$$

şi se minimizează forma liniară

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}^T\mathbf{X}.$$

Şi o astfel de problemă poate fi incorectă, din cauză că fie $\rho(\mathbf{A}) < m, n$ (unde $m \times n$ este dimensiunea lui **A**), fie det**A** are o valoare foarte apropiată de zero. Particularităţi analoage se pot observa şi la matricea **B**.

Într-un astfel de caz se introduce noţiunea de soluţie normală $\hat{\mathbf{X}}$ a problemei de programare liniară, ca soluţie care are normă minimă. Dacă soluţia problemei este unică, soluţia normală coincide cu aceasta.

În particular, dacă $\mathbf{B}$ este matrice unitate şi $\mathcal{B}=0$, atunci drept regularizator se poate alege funcţionala

$$M_{\alpha\lambda}[\mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathcal{A}, \mathcal{Z}] = \| \mathbf{AX} - \mathcal{A} \|^2 + \alpha[(\mathbf{Z}^T\mathbf{X})^2] + \lambda\| \mathbf{X} \|^2, \qquad (5.2)$$

al cărei minim duce la o soluţie normală generalizată $\hat{\mathbf{X}}_{\alpha\lambda}$ care tinde către $\hat{\mathbf{X}}$ cînd $\alpha,\ \lambda \to 0$.

În concluzie, notăm că există un şir întreg de procedee de construire a unor algoritmi stabili care nu utilizează metoda de regularizare. Deşi acestea permit, de asemenea, să se afle soluţiile normale, nu ne vom ocupa de descrierea lor, trimiţînd cititorul la literatura de specialitate.

BIBLIOGRAFIE

Lucrări generale

1. GANTMACHER F.R., *Teoriia matriţ*, Nauka, Moscova, 1967.
2. GHELFAND I.M., *Lekţii po lineinoi alghebre*, Nauka, Moscova, 1966.
3. GLAZMAN I.M., LIUBICI IU.I., *Konecinomernîi lineinîi analiz* (v zadaceah), Nauka, Moscova, 1969.
4. GOLOVINA L.I., *Lineinaia alghebra i nekotorîe eio prilojeniia*, Nauka, Moscova, 1971.
5. DANZIG J., *Lineinoe programmirovanie, ego obobşceniia i primeneniia*, Progress, Moscova, 1966.
6. ZUHOVIŢKI S.I., AVDEEVA, L.I., *Lineinoe i vîpukloe programmirovanie* Nauka Moscova, 1967.
7. LINNIK IU.V., *Metod naimenşih kvadratov i osnovî teorii obrabotki nabliudenii*, Fizmatghiz, Moscova, 1962.
8. RAO S.R., *Lineinîe statisticeskie metodî i ih primenenie*, Nauka, Moscova, 1968
9. FADDEEV D.K., FADDEEVA V.N., *Vîcislitelnîe metodî lineinoi alghebrî*, Fizmatghiz, Moscova, 1963.
10. HUDSON D., *Statistika dlea fizikov. Lekţii po teorii veroiatnostei i elementarnoi statistike*, Mir, Moscova, 1970.

Literatură specială

Pentru paragrafele 1 şi 2

11. BEREZIN I.S., JIDKOV N.P., *Metodî vîcislenii*, Fizmatghiz, Moscova, 1959, t. II
12. VOEVODIN V.V., *Cislennîe metodî alghebrî. Teoriia i algorifmî*, Nauka, Moscova, 1966.
13. VOEVODIN V.V., *Oşibki okrugleniia i ustoicivost v preamîh metodah lineinoi alghebrî*, Izd. VT. M.G.U., Moscova, 1969.

14. JUKOVSKI E.L., LIPȚER R.S., *O rekurrentnom sposobe reșenii lineinîh alghebraiceskih uravnenii*, J. vicisl. matem. i matem. fiz., **12** (4), 843–858 (1952).
15. KLIUEV V.V., KOKOVKIN-SCERBAK N.I. *O minimizații vîcislitelnîh algoritmov pri nekotorîh preobrazovaniiah matriț*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., **7**, (1), 3–13, (1967).
16. MOROZOV V.A., *Ob effektivnom cislennom algoritme postroeniia psevdoreșeniia*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz. **11** (1), 260–262 (1971).
17. FADDEEV D.K., KUBLANOVSKAIA V.N., *O reșenii lineinîh alghebraiceskih sistem s priamougolnîmi matrițami*, Trudî Matem. in-ta A.N. S.S.S.R. (Leningr. otdelenie), **XCVI**, 76–92 (1968).
18. FADDEEV D.K., KUBLANOVSKAIA V.N., *Sovremennîe problemî cislennîh metodov*, Kiev, ce. I (1966).
19. ERLICH A.I., VEN V.L., *O cislennom reșenii matricinîh uravnenii vida $WX = Y$, sovmestnîh pri liuboi pravoi ceasti*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., **10** (4), 1027 (1970).

Pentru paragraful 3

20. DEMEANOV V.F., MALOZEMOV V.N., *Vvedenie v minimaks*, Nauka, Moscova, (1972).
21. KLEPNIKOV N.P., SOKOLOV S.N., *Analiz i planirovanie eksperimentov metodom maksimuma pravdopodobiia*, Fizmatghiz, Moscova (1964).
22. KRAMMER G., *Matematiceskie metodî statistiki*, IL, Moscova, (1948).
23. LOWLI D., MAXWELL A., *Faktornîi analiz kak statisticeskii metod*, Mir, Moscova (1967).
24. MUDROV B.I., KUȘKO V.L., *Metod naimenșih modulei*, Znanie, Moscova (1971).
25. NALIMOV V.V., CERNOVA N.A., *Statisticeskie metodî planirovania ekstremalnîh eksperimentov*, Nauka, Moscova, (1965).
26. PETROV V.V., *O metode naimenșih kvadratov i ego ekstremalnîh svoistvah* **U.M.N.**, **9**, (1), 41–62 (1954).
27. SVEȘNIKOV A.A.. *Osnovî teorii oșibok*, Izd-vo Leningr. un-ta (1972).
28. SMIRNOV N.V., Dunin-Barkovski I.V., *Kratkii kurs matematiceskoi statistiki dlea tehniceskih prilojenii*, Fizmatghiz, Moscova (1959).
29. SPIRIDONOV V.P., LOPATKIN A.A., *Matematiceskaia obrabotka fizikohimiceskih dannîh*, Izd-vo Mosk. un-ta (1970).
30. FEDOROV V.V., *Teoriia optimalnogo eksperimenta (Planirovanie regressionnîh eksperimentov.* Nauka, Moscova (1971).
31. FISCHER R., *Statisticeskie metodî dlea issledovatelei*, Gosstatizdat, Moscova (1958).
32. HOLD A., *Matematiceskaia statistika s tehniceskimi prilojeniiami*, IL, Moscova (1956).
33. HIMMELBLAU D., *Analiz. proțessov statisticeskimi metodami*, Mir, Moscova (1973).
34. IANOȘI L., *Teoriia i praktika obrabotki rezultatov izmerenii*, Mir, Moscova (1965).

35. HASS S., *Lineinoe programmirovanie (metodî i prilojeniia)*, Fizmatghiz, Moscova, (1961).
36. HEIL D., *Teoriia lineinîh ekonomiceskih modelei*, IL. Moscova (1963).
37. GOLDMANN A., TAKKER A., *Teoriia lineinogo programmirovaniia*, În culegerea *Lineinîe neravenstva i smejnîe voprosî*, IL, Moscova, 162–273 (1959).
38. GOLDSTEIN F.G., *Teoriia dvoistvennosti v matematiceskom programmirovanii i eio prilojeniia*, Nauka, Moscova (1971).
39. GOLDSTEIN F.G., IUDIN D.B., *Novîe napravleniia v lineinom programmirovanii*, Sovetskoe radio, Moscova (1966).
40. Culegerea *Issledovaniia po lineinomu i nelineinomu programmirovaniiu* IL, Moscova (1962).
41. KARPELEVICI F.I., SADOVSKII L.E., *Elementî lineinoi alghebrî i lineinogo programmirovaniia*, Fizmatghiz, Moscova (1963).
42. Culegerea *Lineinîe neravenstva i smejnîe voprosî*, sub redacția lui H. Kun și A. Takker, IL, Moscova (1959).
43. POLEAK B.T., *Ob odnom metode reșenniia zadaci lineinogo i kvadraticinogo programmirovaniia bolșogo obmena* în culegerea *Vîcisl. metodî i programmirovanie*, ed. XII, Izd-vo M.G.U., II-17 (1969).
44. PȘENICINÎI B.N., *Neobhodimîe usloviia ekstremuma*, Nauka, Moskva (1969).
45. REMEZ E. Ia., *Obșcie vîcislitelnîe metodî cebîșevskogo priblijeniia*, Izd-vo AN USSR Kiev (1957).
46. REMEZ E. Ia., *Osnovî cislennîh metodov cebîșevskogo priblijennia*, Naukova dumka, Kiev (1969).
47. SOLODOVNOKOV A.S., *Sistemî lineinîh neravenstv*, Nauka, Moscova (1969).
48. SOLODOVNIKOV A.S., *Vvedenie v lineinuiu alghebru i lineinoe programmirovanie*, Prosveșcenie, Moscova (1968).
49. TATEVSKI V.M., KOPTEV G.S., *Elementarnaia teoriia lineinîh neravenstv i ih prilojeniia*, Izd-vo M.G.U. (1973).
50. FEDORENKO R.P., *Ob iteraționnom reșenii zadaci lineinogo programmirovaniia*, J. vîcisl. matem, i matem. fiz., 12(2), 298–308 (1972).
51. FEDORENKO R.P., *Opît iteraționnogo reșeniia zadaci lineinogo programmirovaniia*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 45(4), 709–717 (1965).
52. FEDORENKO R.P., *Iteraționnoe reșenie zadaci lineinogo programmirovaniia*, J vîcisl. matem. i matem. fiz., 10(4), 895–907 (1970).
53. CERNIKOV S.N., *Lineinîe neravenstva*, Nauka, Moscova (1968).
54. ARROW K.J., GURVITZ L,. UDZAWA H., *Issledovaniia po lineinomu i nelineinomu programmirovaniiu*, IL, Moscova (1962).
55. IUDIN D.B., GOLDSTEIN E.G., *Lineinoe programmirovanie. Teoriia i konecinîe metodî*, Fizmatghiz, Moscova (1963).
56. WORCHAD-HAYES W., *Advanced Linear Programming Computing Technique*, New York (1968).

Pentru paragraful 5

57. BAKUŞINSKI A.B., *Odin obşcii priemmpostroeniia reguliariziruiuşcih algoritmov dlea lineinogo nekorektnogo uravneniia v ghilbertovom prostranstve*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 7(3), 676—681 (1967).
58. VINOKUROV V.A., *Ob odnom neobhodimom uslovii reguliarizuemosti po tihonovu*, D.A.N. S.S.S.R., 195 (3), 530—531 (1970).
59. VINOKUROV V.A., *O pogreşnosti reşeniia lineinîh operatornîh uravnenii*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 10 (4), 830—839 (1970).
60. VINOKUROV V.A., *Obşcie svoistva pogreşnosti priblijennogo reşeniia lineinîh funkţionalnîh uravnenii*. J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 11(1), 22—28 (1971).
61. VINOKUROV V.A., *Dva zameceaniia o vîbore parametra reguliarizaţii*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz. 12(2), 481—483 (1972).
62. VINOKUROV V.A., ZAIKIN P.N., *Primenenie reguliarizuiuşcih algoritmov v reşeniiu obratnîh zadaci*, In-t mehaniki M.G.U., Naucinîe trudî, 21, p. II, 26—30 (1973).
63. GODLEVSKI V.S., *Ob odnoi oţenke tocinosti reşenii nekotorîh sistem lineinîh alghebraiceskih uravnenii*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 13(1), 233—237 (1973).
64. GONCEARSKI A.V., LEONOV A.S., IAGOLA A.G., *Obobşcennîi prinţip neviazki*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 13(1), 294—302 (1973).
65. JUKOVSKI E.L., *Statisticeskaia reguliarizaţiia alghebraiceskih sistem uravnenii*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 12(1), 185—191 (1972).
66. JUKOVSKI E.L., MOROZOV V.A., *O posledovatelnoi baiesovskoi reguliarizaţii alghebraiceskih sistem uravnenii*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 12(2), 464—465 (1972).
67. KRASNOSELSKI M.A., KREIN S.G., *Zameceanie o raspredelenii oşibok pri reşenii sistemî lineinîh uravnenii pri pomoşci iteraţionnogo proţessa*, U.M.N., 7(54), 157—161 (1952).
68. LAVRENTIEV M.M., *O tocinosti reşeniia sistem lineinîh uravnenii* Matem. sb., 34(76), nr. 2, 259—268 (1954).
69. LAVRENTIEV M.M., VASILIEV V.G., *O postanovke nekotorîh nekorrektnîh zadaci matematiceskoi fiziki*, Sibirskii matem. j., 7(3), 559—576 (1966).
70. MASLOV V.P., *Suşcestvovanie reşeniia nekorrektnoi zadaci ekvivalentno shodimisti reguliarizaţionnogo proţessa*, .U.M.N., 23(3), 183—184 (1968).
71. MOROZOV. V.A., *O reguliariziruiuşcih semeistvah operatorov* în culegerea *Vîcisl. metodî i programmirovanie*, nr. VIII, Izd-vo M.G.U., 63—95 (1967).
72. MOROZOV V.A., *O prinţipe neviazki pri reşenii operatornîh uravnenii metodom reguliarizaţii*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., 8(2), 295—309 (1968).
73. TIHONOV A.N., *Ob ustoicivosti obratnîh zadaci*, DAN SSSR, 39(5), 195—198 (1943).
74. TIHONOV A.N., *O reguliarizaţii nekorrektno postavlennîh zadaci* D.A.N. S.S.S.R., 153(1), 49—52 (1963).
75. TIHONOV A.N., *O reşenii nekorrektno postavlennîh zadaci i metode reguliarizaţii*, D.A.N., S.S.S.R., 151 (3), 501—504 (1963).

76. TIHONOV A.N., *O nekorektnîh zadaceah optimalnogo planirovaniia i ustoicivîh metodah ih reșeniia*, D.A.N. S.S.S.R., **164**(3), 507–510 (1965).

77. TIHONOV A.N. *O nekorrektnîh zadaceah lineinoi alghebrî i ustoicivom metode ih reșeniia*, D.A.N. S.S.S.R., **163**(3), 591–594(1965).

78. TIHONOV A.N., *Ob ustoicivosti algoritmov dlea reșeniia vîrojdennîh sistem lineinîh alghebraiceskih uravnenii*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., **5**(4), 718–722 (1965).

79. TIHONOV A.N., *O nekorrektno postavlennîh zadaceah*, in culegerea *Vîcisl. metodî i programmirovanie*, nr. VIII, Izd-vo M.G.U., Moskva (1967).

80. HUDAK IU.I., *O shodimosti reguliarizuiușcih algoritmov*, J. vîcisl. matem. i matem. fiz., **11**(1), 29–35 (1971).

81. TORSTI J.J., AURELA A.M., *Some Physical Applications of the Solution of Ill-conditioned Sistems of Linear Equations*, Comput. Phys. Communs. **4**(1), 27–32(1972).

Partea a doua

Spaţiile vectoriale ale componentelor atomice şi moleculare

Capitolul 1

ATOMI, MOLECULE, REACȚII

Totalitatea substanțelor studiate în chimie pot fi considerate ca una sau mai multe mulțimi ale căror elemente sînt atomi, molecule, ioni, complecși și, de asemenea, sarcini și alte formații. Dintr-un astfel de punct de vedere, diferitele caracteristici fizico-chimice ale substanțelor reprezintă aplicații de la aceste mulțimi în mulțimile de numere, vectori, tensori.

Presupunem că moleculele (atomii, ionii etc.) fiecărui compus se definesc prin formula lor brută: CO_2, H_2O, C_2H_6 etc. Fiecare formulă brută constituie în fond o colectivitate ordonată de numere. Dacă pe primul loc scriem numărul de atomi de hidrogen, pe al doilea numărul de atomi de carbon și pe al treilea numărul de atomi de oxigen, atunci combinațiilor indicate le corespund colectivitățile (0, 1, 2), (2, 0, 1), (6, 2, 0) ș.a.m.d. Fiecărui element din sistemul periodic i se poate atribui un loc într-o astfel de succesiune, corespunzătoare numărului său de ordine. Printr-un număr suplimentar se poate indica dacă sarcina ionului este pozitivă sau negativă. În acest fel toate substanțele sau moleculele lor sînt complet caracterizate prin succesiuni determinate de numere. Un astfel de procedeu pare destul de formal și nu prea comod, deoarece scrierea unor formule voluminoase nu permite de exemplu să se deosebească între ele combinațiile cu o aceeași formulă brută. Totuși, așa cum vom vedea mai departe aceste complicații pot fi ocolite, astfel că formalismul se dovedește util. El dă posibilitatea să se aleagă elementele mai importante printr-un mod de scriere precizat, iar aplicarea lui succesivă permite să se stabilească analogia cu formalismul algebrei liniare și să se folosească aparatul acesteia.

1. Reprezentarea substanțelor și a reacțiilor dintre acestea

Menținîndu-ne în cadrul unui mod de scriere a substanțelor prin formule brute, nu vom examina toate combinațiile chimice, ci numai o anumită submulțime a acestora, de exemplu, combinațiile dintre atomii C și H. În acest caz, fiecărei formule brute îi corespunde o pereche ordonată de numere (i, j), unde i este numărul atomilor H și j este numărul atomilor C. Atomii H și C se reprezintă prin perechile (1, 0) și, respectiv, (0, 1). Pentru combinațiile C_iH_j putem scrie

$$(i, j) = i(1, 0) + j(0, 1),$$

unde simbolul $i(1, 0)$ arată că toate numerele din paranteze se înmulțesc cu i, iar semnul (+) arată că după înmulțirile indicate toate numerele care stau pe locuri asemănătoare se adună. Astfel, toate combinațiile C_jH_i pot fi reprezentate prin elemente sau vectori dintr-un spațiu liniar (vectorial) anumit, iar așa cum rezultă din modul lui de construire, acest spațiu este bidimensional. Pentru ca o pereche de numere (i, j) să corespundă unui anumit compus, aceste numere trebuie să fie întregi. Spațiul indicat este definit în raport cu corpul numerelor raționale, dar sens de combinație C_jH_i au doar vectorii (i, j) cu i, j numere întregi.

După aceste raționamente vom trece la cazul general. Fie un sistem finit de n atomi din care sînt construite moleculele unei mulțimi examinate. Notăm cu B_j colectivitatea ordonată a numerelor corespunzătoare fiecărui atom (sau fiecărei componente atomice) cu indicele j. Această colectivitate de numere (un vector) este formată din zero-uri și o unitate și este de fapt simbolul atomului. Vectorul moleculei unei substanțe A_i, formată din acești atomi, poate fi reprezentat sub forma

$$A_i = \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j, \tag{1.1}$$

unde β_{ij} este numărul de atomi B_j în molecula A_i. Pentru o substanță care conține numai atomi B_1, $\beta_{ij} = \delta_{ij}$, ($\beta_{ij} = 0$ pentru $j \neq i$ și $= \beta_{ij} 1$ pentru $j = 1$)*.

Vectorii de forma (1.1) avînd coeficienții β_{ji} numere întregi se numesc forme moleculare sau molecule, independent de semnul lui β_{ij}. Moleculelor reale le corespunde evident numai submulțimea acestor vectori pentru care $\beta_{ij} \geqslant 0$.

---

* Autorii presupun de fapt că molecula substanței respective este formată dintr-un singur atom și acesta este B_j. (*N.T.*)

Introducem următoarele reguli de adunare și de înmulţire cu un număr, analoage regulilor care definesc spaţiul vectorial:

$$1.\quad A_i + A_{i'} = \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j + \sum_{j=1}^{n} \beta_{i'j} B_j = \sum_{j=1}^{n} (\beta_{ij} + \beta_{i'j}) B_j, \tag{1.2}$$

$$2.\quad \gamma A_i = \gamma \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j = \sum_{j=1}^{n} (\gamma\beta_{ij}) B_j, \tag{1.3}$$

unde γ este un număr oarecare, care, așa cum reiese din cele arătate mai sus, trebuie să fie întreg. Aceste reguli decurg în mod natural din legea de conservare a materiei. Dacă există o moleculă A_i care conține β_{ij} atomi B_j și o moleculă $A_{i'}$ care conține $\beta_{i'j}$ atomi similari, suma lor (corespunzătoare unui amestec) va conține $\beta_{ij} + \beta_{i'j}$ atomi B_j. Analog, dacă molecula A_i conține β_{ij} atomi B_j, atunci γ molecule A_i vor conține $\gamma\beta_{ij}$ atomi B_j. Putem formula următoarea teoremă.

Teorema 1. *Totalitatea moleculelor $\{A_i\}$ formate din atomii $B_1, B_2, \ldots, B_n$ formează un spațiu liniar (vectorial) $\mathfrak{R}_n$ de dimensiune n în corpul $\mathfrak{K}$ al numerelor reale întregi*.*

Demonstrație. Pentru demonstrarea acestei teoreme trebuie să verificăm dacă sînt satisfăcute axiomele spațiului vectorial liniar.

1) Dacă A_i și $A_{i'}$ aparțin lui $\mathfrak{R}_n$, atunci $A_i + A_{i'} \in \mathfrak{R}_n$.

Deoarece

$$A_i = \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j \text{ și } A_{i'} = \sum_{j=1}^{n} \beta_{i'j} B_j,$$

avem

$$A_i + A_{i'} = \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j + \sum_{j=1}^{n} \beta_{i'j} B_j = \sum_{j=1}^{n} (\beta_{ij} + \beta_{i'j}) B_j.$$

---

* Formularea acestei teoreme și a unui șir de teoreme următoare corespunde formulării din lucrarea lui ARIS [3, 4]. Aici prin molecule și atomi se înțeleg vectorii corespunzători. (*N.A.*)

În fapt, numerele întregi nu formează un corp și nu putem vorbi de spații liniare peste $\mathfrak{K}$. Noțiunea analoagă spațiului liniar definită peste *inele* arbitrare este acela de modul liber de rang n. În cazul nostru, moleculele $\{A_i\}$ formează un grup abelian liber de rang n (vezi I.D. ION și N. RADU, *Algebră*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975). După părerea noastră, autorii consideră aici spații liniare peste corpul numerelor raționale. În acest caz, în formulele moleculare trebuiau admiși nu numai β_{ij} întregi, ci și raționali, cum dealtfel autorii înșiși consideră la p. 168. (H + 1/2 O). (*N.T.*)

Întrucît β_{ij} şi $\beta_{i'j}$ sînt numere întregi şi suma lor este de asemenea un număr întreg, adică aparţine tot lui $\mathfrak{N}$ şi atunci $(A_i + A_i) \in \mathfrak{R}_n$;

2) $A_i + A_{i'} = A_{i'} + A_i$,

$$A_i + A_{i'} = \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j + \sum_{j=1}^{n} \beta_{i'j} B_j = \sum_{j=1}^{n} (\beta_{ij} + \beta_{i'j}) B_j =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} \beta_{i'j} B_j + \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j = A_{i'} + A_i;$$

3) $(A_i + A_{i'}) + A_{i''} = A_i + (A_{i'} + A_{i''})$,

$$(A_i + A_{i'}) + A_{i''} = \left(\sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j + \sum_{j=1}^{n} \beta_{i'j} B_j\right) + \sum_{j=1}^{n} \beta_{i''j} B_j =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j + \left(\sum_{j=1}^{n} \beta_{i'j} B_j + \sum_{j=1}^{n} \beta_{i''j} B_j\right) = A_i + (A_{i'} + A_{i''}).$$

Celelalte axiome pot fi verificate în mod analog, fără greutate.

4) $A_i - A_{i'} \in \mathfrak{R}_n$;

5) Există un element zero $0 \in \mathfrak{R}_n$, astfel că $A_i + 0 = A_i$ pentru toţi $A_i \in \mathfrak{R}_n$*. Dacă γ şi γ' sînt numere întregi oarecare, atunci rezultă:

6) $\gamma A_i = 0$ pentru $A_i \neq 0$ numai dacă $\gamma = 0$;

7) $\gamma A_i = A_i$ pentru $A_i \neq 0$ numai dacă $\gamma = 1$;

8) $\gamma(A_i + A_{i'}) = \gamma A_i + \gamma A_{i'}$;

9) $(\gamma + \gamma') A_i = \gamma A_i + \gamma' A_i$;

10) $\gamma(\gamma' A_i) = (\gamma\gamma') A_i$.

Totalitatea moleculelor $A_1, A_2, \dots, A_N$ compuse din atomii $B_1, B_2, \dots, B_n$ poate fi scrisă cu ajutorul sistemului de egalităţi:

$$A_1 = \sum_{j=1}^{n} \beta_{1j} B_j,$$

$$A_2 = \sum_{j=1}^{n} \beta_{2j} B_j, \qquad (1.4)$$

$$\vdots$$

$$A_N = \sum_{j=1}^{n} \beta_{Nj} B_j.$$

---

* Dacă $A_i = 0$, atunci toţi β_{ij} sînt egali cu zero pentru această substanţă numită substanţă „zero" (*N. A.*).

Introducem încă o notație, și anume reprezentăm totalitatea atomilor B_j printr-un vector-coloană **B**, iar totalitatea moleculelor A_i printr-un vector-coloană **A** (prin modul de construire expus mai sus, B_j și A_i pot fi considerate ca linii formate din succesiuni numerice reprezentate printr-un simbol unic):

$$\mathbf{B} = \begin{Vmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ B_n \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{Vmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ A_N \end{Vmatrix}. \tag{1.5}$$

Ținînd seama de regulile obișnuite de înmulțire a matricilor, egalitățile (1.1) se pot transcrie în următoarea formă:

$$\begin{Vmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ A_N \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{N1} & \beta_{N2} & \dots & \beta_{Nn} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ B_n \end{Vmatrix}, \tag{1.6}$$

sau în forma mai compactă

$$\mathbf{A} = \beta \mathbf{B}, \tag{1.7}$$

unde β este matricea de dimensiuni $N \times n$ formată din numerele β_{ij}. E_a se numește *matrice atomică* și reprezintă componența amestecului molecular în componente atomice*.

De exemplu, un amestec din trei molecule H_2, O_2 și H_2O poate fi legat de componentele atomice ale acestuia, H și O, prin egalitatea (1.6), astfel că (simbolurile chimice reprezintă vectorii-linie corespunzători):

$$\begin{Vmatrix} H_2 \\ O_2 \\ H_2O \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} H \\ O \end{Vmatrix},$$

* Subliniem încă o dată că în acest procedeu nu se iau în considerare deocamdată deosebirile dintre izomeri, deoarece combinațiile sînt reprezentate prin formulele lor brute. (*N.A.*).

Folosind regula generală de înmulţire a matricilor, obţinem

$$H_2 = 2H, \quad O_2 = 2O \text{ şi } H_2O = 2H + O,$$

$$\beta = \begin{Vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{Vmatrix}.$$

Dacă $B_1, \ldots, B_n$ sînt liniar independenţi* în spaţiul vectorial $\mathfrak{R}_n$, atunci rangul matricii β este egal cu n**.

Spaţiul vectorial $\mathfrak{R}_n$ include *toate* substanţele *posibile* ale căror molecule sînt construite din atomi de tipul $B_1, \ldots, B_n$. De exemplu, o clasă mare de substanţe organice — hidrocarburile — este alcătuită din atomi a numai două elemente, H şi C. Totuşi ne va interesa deseori o categorie restrînsă de substanţe, adică o submulţime oarecare $\{A_i\}$ $(i = 1, 2, \ldots, M)$ din spaţiul $\mathfrak{R}_n$. De aceea, este important să se definească un subspaţiu $\mathfrak{R}_m$, în interiorul căruia se află submulţimea $\{A_1, A_2, \ldots, A_M\}$. Se poate enunţa următoarea teoremă.

Teorema 2. *Dacă rangul matricii atomice β pentru moleculele de forma $\{A_i\}$ $(i = 1, 2, \ldots, M)$ este egal cu m, atunci aceste molecule se situează într-un spaţiu $\mathfrak{R}_m$ de dimensiune m.*

Demonstraţie. Dacă m este rangul matricii β, atunci, fără a pierde din generalitate, se pot considera ca independente primele m coloane ale acestei matrici şi putem exprima cele $(n - m)$ rămase prin cele dintîi. Notăm vectorii-coloană ai matricii β cu $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m, \beta_{m+1}, \ldots, \beta_n$. Conform celor arătate anterior,

$$\begin{aligned} \beta_{m+1} &= \nu_{m+1,1}\beta_1 + \nu_{m+1,2}\beta_2 + \ldots + \nu_{m+1,m}\beta_m, \\ &\vdots \\ \beta_n &= \nu_{n1}\beta_1 + \nu_{n2}\beta_2 + \ldots + \nu_{nm}\beta_m, \end{aligned}$$

unde $\nu_{m+i,j}$ sînt coeficienţii combinaţiilor liniare ale vectorilor independenţi.

Dacă matricea formată din coloane liniar independente $\beta_1, \ldots, \beta_m$ se notează cu $\bar{\beta}$, iar ca matrice ν se consideră

$$\nu = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \ldots 0 & \nu_{m+1,1} & \nu_{m+2,1} & \ldots & \nu_{n1} \\ 0 & 1 & 0 \ldots 0 & \nu_{m+1,2} & \nu_{m+2,2} & \ldots & \nu_{n2} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 \ldots 1 & \nu_{m+1,m} & \nu_{m+2,m} & \ldots & \nu_{nm} \end{Vmatrix}, \qquad (1.8)$$

* În cazul cînd B_i notează ca mai sus atomi distincţi, sistemul $B_1, \ldots, B_n$ este evident liniar independent. (*N.T.*)

** Printre $A_1, \ldots, A_N$ apar şi molecule formate numai dintr-un tip de atomi B_i, deci rangul lui este sigur n. (*N.T.*)

atunci, așa cum este ușor să ne convingem,

$$\beta = \overline{\beta}\nu. \tag{1.9}$$

Înlocuind egalitatea (1.9) în (1.6), obținem

$$\mathbf{A} = \overline{\beta}\nu\mathbf{B} \tag{1.10}$$

sau

$$\mathbf{A} = \overline{\beta}\overline{\mathbf{B}}. \tag{1.11}$$

Elementele vectorului-coloană $\overline{\mathbf{B}}$ sînt combinații liniare ale elementelor vectorului-coloană $\mathbf{B}$ din egalitatea (1.6) și, deoarece prin acestea se exprimă toate moleculele A_i, ele formează baza subspațiului $\mathcal{R}_m$ în care se află seria de molecule examinate $\{A_1, ..., A_M\}$. Cu alte cuvinte, „atomii" din acest subspațiu nu sînt B_j, ci elementele vectorului-coloană $\overline{\mathbf{B}}$, $(\overline{B}_1, ..., \overline{B}_m)$, adică anumite substanțe („molecule"). Totodată, dimensiunea lui $\overline{\mathbf{B}}$ este egală cu m și nu poate fi mai mare decît M.

Exemplul 1. Fie un amestec de substanțe, H_2, O_2 și H_2O, toate formate din atomii H și O. Rangul matricii atomice

$$\beta_I = \begin{Vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{Vmatrix}$$

este egal cu 2, astfel că elementele H și O formează baza acestui subspațiu.

Exemplul 2. Fie amestecul de trei substanțe CO_2, H_2O și H_2CO_3, formate din trei elemente H, C și O. Conform egalității (1.6),

$$\begin{Vmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ H_2CO_3 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} H \\ C \\ O \end{Vmatrix}.$$

În acest caz rangul matricii atomice

$$\beta_{II} = \begin{Vmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{Vmatrix}$$

este egal cu 2. Într-adevăr, dacă se notează coloanele lui β_{II} cu β_1, β_2, și β_3, atunci $\beta_3 = 1/2\beta_1 + 2\beta_2$. Dimensiunea subspațiului în care se situează substanțele CO_2, H_2O și H_2CO_3 este deci egală cu 2.

Pentru a trece la reprezentarea substanțelor CO_2, H_2O și H_2CO_3 într-o bază a acestui subspațiu, folosim transformările (1.9) – (1.11):

$$\beta_{ii} = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 2 \end{Vmatrix}.$$

Atunci

$$\begin{Vmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ H_2CO_3 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 2 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} H \\ C \\ O \end{Vmatrix},$$

sau

$$\begin{Vmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ H_2CO_3 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} (H + 1/2\,O) \\ (C + 2\,O) \end{Vmatrix}.$$

Prin urmare, drept bază a subspațiului alcătuit din substanțele CO_2, H_2O și H_2CO_3 pot fi luate fragmentele structurale (H + 1/2 O) și (C + 2 O). Cel dintîi poate fi scris 1/2 H_2O, iar cel de al doilea, ca o moleculă CO_2. Totalitatea moleculelor (vectorilor)

$$\begin{Vmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ H_2CO_3 \end{Vmatrix}$$

se poate reprezenta în această bază subspațiului astfel:

$$\begin{Vmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ H_2CO_3 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} H_2O \\ CO_2 \end{Vmatrix}.$$

Înainte de a trece la examinarea ecuațiilor reacțiilor chimice vom face încă două observații.

1. Unele clase de molecule sau serii omoloage ale acestora care sînt distincte din punct de vedere chimic, nu formează în general spații liniare separate sau subspații. Moleculele seriei se situează într-un spațiu oarecare, care se întinde peste vectorii acestor molecule. Totuși, acest spațiu este convenabil mai larg și include o mulțime de elemente care nu corespund vectorilor unor molecule din seria omoloagă. O astfel de situație este legată și de faptul că numerele de atomi în moleculele din serie sînt legate nu numai de condiția de a fi întregi, dar și de una sau cîteva alte condiții. De exemplu, seria omoloagă a hidrocarburilor alifatice C_nH_{2n+2} este limitată în reprezentarea vectorială (i, j) (i — numărul de atomi H; j — numărul de atomi C) prin condiția

$$i = 2j + 2$$

sau, ceea ce este același lucru,

$$i - 2j - 2 = 0. \tag{1.12}$$

Dacă asupra componentelor vectorilor este aplicată condiția (1.12), capetele tuturor acestor vectori se situează pe o dreaptă. În spațiul tridimensional, o astfel de condiție separă un plan, iar într-un spațiu multidimensional, un hiperplan.

2. Putem renunța la examinarea exclusivă a formulelor brute și putem introduce vectori pentru diferitele feluri de fragmente ale moleculei. Particularitățile care apar cu această ocazie devin clare dacă se examinează un exemplu simplu dintr-o aceeași serie de hidrocarburi alifatice. Introducem următoarea clasificare a fragmentelor structurale: H — atomul de hidrogen; C_1, C_2, C_3, C_4 — atomi de carbon uniți cu unul, doi, trei și patru alți atomi de carbon C. Vectorii care le corespund au forma

$$\begin{aligned} H &\rightarrow \mathbf{B}_0 = (1,\ 0,\ 0,\ 0,\ 0), \\ C_1 &\rightarrow \mathbf{B}_1 = (0,\ 1,\ 0,\ 0,\ 0), \\ C_2 &\rightarrow \mathbf{B}_2 = (0,\ 0,\ 1,\ 0,\ 0), \\ C_3 &\rightarrow \mathbf{B}_3 = (0,\ 0,\ 0,\ 1,\ 0), \\ C_4 &\rightarrow \mathbf{B}_4 = (0,\ 0,\ 0,\ 0,\ 1), \end{aligned} \tag{1.13}$$

iar vectorul atomic corespunzător, forma

$$\mathbf{B} = \left\| \begin{matrix} H \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{matrix} \right\| \tag{1.14}$$

(prin simbolurile H, C_1, ..., C_4 sînt notați vectorii $\mathbf{B}_0$, $\mathbf{B}_1$, ..., $\mathbf{B}_4$). Un spațiu liniar peste corpul numerelor raționale include vectori ai tuturor moleculelor C_nH_{2n+2}, iar diferiților izomeri, în limitele clasificării considerate, le corespund în general vectori diferiți.

Combinațiilor reale din seria C_nH_{2n+2} le corespund acei vectori ale căror capete se situează pe hipersuprafața definită de două condiții:

$$1)\ \beta_{i0} = 2(\beta_{i1} + \beta_{i2} + \beta_{i3} + \beta_{i4}) + 2 \qquad (1.5\ )$$

și

$$2)\ \beta_{i1} = \beta_{i3} + 2\beta_{i4} + 2.$$

Cea de a doua condiţie decurge din regulile clasice de saturare a valenţelor. Se poate arăta (cap. 2) că în cazul general matricea atomică are rangul egal cu 4 pentru combinaţiile C_nH_{2n+2}, astfel că toate combinaţiile din această serie se situează în subspaţiul $\mathfrak{R}_4$ ($m = 4$) al spaţiului iniţial $\mathfrak{R}_5$ ($n = 5$). O asemenea „reducere" a spaţiului la un subspaţiu este caracteristică pentru clasificări mult mai detaliate ale fragmentelor structurale în comparaţie cu formulele brute obişnuite. Orice serie omoloagă este definită printr-o hipersuprafaţă oarecare în subspaţiul corespunzător.

2. Ecuaţiile reacţiilor chimice

Să examinăm din nou mulţimea de substanţe $\{A_i\}$ ($i = 1, 2, ..., M$), situată în subspaţiul $\mathfrak{R}_m$. Folosind transformările (1.9)—(1.11), se pot întotdeauna alege m elemente $\overline{B}_j$ liniar independente, care formează o bază a acestui subspaţiu. Matricea atomică $\overline{\beta}$ care reprezintă în această bază totalitatea de substanţe $\{A_1, ..., A_M\}$ va avea atunci rangul m (m linii şi coloane liniar independente).

Conform celor de mai sus, fiecărei substanţe A_i îi corespunde în matricea $\overline{\beta}$ un vector-linie

$$\beta_i^T = (\beta_{i1}, \beta_{i2}, ..., \beta_{im}). \tag{1.16}$$

Deoarece numărul substanţelor A_i este egal cu M pentru subspaţiul examinat, numărul de linii în matricea $\overline{\beta}$ va fi de asemenea egal cu M. Deoarece rangul matricii $\overline{\beta}$ este egal cu m, numai m linii ale matricii $\overline{\beta}$ sînt liniar independente. Pentru a preciza, considerăm ca independente primele m linii. Fiecare linie cu indicele $m+1$, $m+2$, ..., M (sau, ceea ce este acelaşi lucru, cu vectorul-linie $\beta_{m+1}^T, ..., \beta_m^T$), poate fi atunci reprezentată ca o combinaţie liniară a primelor m linii (vectorii de bază $\beta_1^T, ..., \beta_m^T$):

$$\begin{aligned} \alpha_{m+1,\,m+1}\beta_{m+1}^T &= \alpha_{m+1,\,1}\beta_1^T + ... + \alpha_{m+1,\,m}\beta_m^T,\\ &\vdots\\ \alpha_{M,\,m+1}\beta_M^T &= \alpha_{M,\,1}\beta_1^T + ... + \alpha_{M,\,m}\beta_m^T, \end{aligned} \tag{1.17}$$

sau

$$\begin{aligned} \alpha_{m+1,\,m+1}A_{m+1,\,1} &= \alpha_{m+1,\,1}A_1 + ... + \alpha_{m+1,\,m}A_m,\\ &\vdots\\ \alpha_{M,\,m+1}A_M &= \alpha_{M,\,1}A_1 + ... + \alpha_{M,\,m}A_m. \end{aligned} \tag{1.18}$$

Trecînd toţi termenii într-o parte, obţinem un sistem de $(M - m)$ ecuaţii de forma:

$$\begin{gathered}\sum_{i=1}^{M} \alpha_{m+1,\, i} A_i = 0, \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^{M} \alpha_{Mi} A_i = 0. \end{gathered} \tag{1.19}$$

Ecuaţiile (1.19) coincid ca formă cu ecuaţiile obişnuite ale reacţiilor chimice. De aceea, sistemul de ecuaţii (1.19) se consideră prin definiţie ca sistem de ecuaţii ale reacţiilor chimice care pot avea loc în mulţimea de substanţe (reactanţi) $\{A_1, A_2, \ldots, A_M\}$.

Evident, numărul minim de ecuaţii omogene care caracterizează dependenţele liniare dintre liniile matricii atomice β este egal cu $M - m$, unde M este numărul de reactanţi A_i în sistemul examinat, iar m este rangul matricii atomice a sistemului. Combinînd aceste ecuaţii între ele, putem obţine ecuaţia oricărei reacţii chimice în mulţimea de reactanţi dată. Astfel, numărul minim de reacţii necesare pentru descrierea transformărilor chimice într-un sistem compus din M reactanţi este egal cu $M - m$.

De subliniat faptul că raţionamentul este legat deocamdată numai de relaţiile stoichiometrice. Aceste date nu sînt complete şi din ele nu rezultă că toate aceste reacţii au loc efectiv în sistem, independent de condiţiile în care se află acest sistem.

Rangul matricii atomice determină numărul de componente *independente* în amestecul de reacţie. Noţiunea de independenţă a componentelor se foloseşte cu succes la studiul echilibrelor. Pentru un sistem în echilibru, în care au loc $M - m$ reacţii, se poate scrie sistemul de $M - m$ ecuaţii care exprimă condiţiile de echilibru chimic (legea acţiunii maselor):

$$\begin{aligned} K_1 &= f_1(n_1, n_2, \ldots, n_M), \\ K_2 &= f_2(n_1, n_2, \ldots, n_M), \\ &\vdots \\ K_{M-m} &= f_{M-m}(n_1, n_2, \ldots, n_M), \end{aligned} \tag{1.20}$$

unde n_i este numărul de moli de reactant A_i. Aceste $M - m$ ecuaţii se pot rezolva odată cu cele m ecuaţii de conservare a materiei,

$$\sum_{i=1}^{M} \beta_{ij} n_i = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots, m), \tag{1.21}$$

pentru a obţine compoziţia amestecului la echilibru, plecînd de la o compoziţie iniţială oarecare. Totodată cele $M - m$ relaţii (1.20) folosesc pentru determinarea celor $M - m$ valori n_i prin cele m valori ale componentelor independente n_i. Componenţa oricărui amestec la echi-

libru va fi determinată în întregime dacă sînt cunoscute aceste m valori *independente* $\overline{n}_i$, adică numărul de moli ai reactanţilor independenţi.

Să examinăm reacţiile dintre moleculele de tip $\{A_i\}$. Mai întîi, introducem o funcţie liniară pe mulţimea de molecule $\{A_i\}$, pe care o vom numi vector de reacţie:

$$\Phi = \sum_i \alpha_i A_i, \qquad (1.22)$$

unde α_i sînt numere reale numite *coeficienţi stoichiometrici*. Dacă α_i este un număr negativ, spunem că substanţa i este substanţă iniţială de reacţie, iar dacă α_i este pozitiv, că substanţa i este produs de reacţie. Vectorul care se obţine în cazul unor coeficienţi α_i daţi, îl numim *vector al reacţiei* sau *de reacţie*. Dacă toţi $\alpha_i = 0$, avem un vector de reacţie banal, sau o reacţie banală.

Un mare interes îl prezintă în chimie egalităţile $\sum_i \alpha_i A_i = 0$. Totodată egalităţile $\sum_i \alpha_i A_i = 0$ şi $\sum_i (\gamma\alpha_i) A_i = 0$ (γ — număr oarecare) sînt identice, astfel că din punct de vedere al cercetării reacţiilor chimice este importantă numai relaţia dintre coeficienţii stoichiometrici. Aceste relaţii sînt date cu numere raţionale, dar α_i pot fi aleşi întotdeauna întregi. În funcţie de problema pusă, se pot alege desigur diferite condiţii cărora li se supun coeficienţii α_i. Aceste condiţii au fost deseori examinate de diferiţi autori (vezi de exemplu [11, 14, 22, 23]). Cel mai simplu este să se ia drept α_i numerele întregi cele mai mici. În cinetica formală, cel puţin pentru reacţiile „clasice" cele mai simple, aceste numere apar la exprimarea vitezelor reacţiilor chimice în funcţie de concentraţiile substanţelor reactante.

Prin definiţie, vectorii de reacţie Φ_k ai mulţimii $\{\Phi_k\}$ sînt independenţi dacă poate fi îndeplinită condiţia

$$\sum_r \gamma_r \Phi_r \equiv 0, \qquad (1.23)$$

atunci şi numai atunci cînd toţi $\gamma_r = 0$.

Fie mulţimea Φ_k a vectorilor de reacţie,

$$\Phi_k = \sum_i \alpha_{ki} A_i \quad (k = 1, 2, \ldots, K). \qquad (1.24)$$

Introducem regulile de adunare şi de înmulţire cu un scalar pentru vectorii reacţiei, analoage celor dintr-un spaţiu vectorial. Suma a doi vectori de reacţie pentru una şi aceeaşi mulţime de substanţe se defineşte astfel:

$$\Phi_k + \Phi_{k'} = \sum_i \alpha_{ki} A_i + \sum_i \alpha_{k'i} A_i = \sum_i (\alpha_{ki} + \alpha_{k'i}) A_i, \qquad (1.25)$$

iar produsul cu un scalar

$$\gamma\Phi_k = \sum_i (\gamma\alpha_{ki}) A_i. \qquad (1.26)$$

Aceste reguli reflectă faptul că ecuaţiile chimice se pot aduna şi înmulţi cu coeficienţi oarecare, iar ca rezultat se obţin tot ecuaţii chimice. Vom formula acum următoarea teoremă.

Teorema 3. *Totalitatea vectorilor de reacţie* $\{\Phi_k\}$ *pe mulţimea de substanţe dată* $\{A_i\}$ $(i = 1, 2, ..., M)$ *formează un spaţiu vectorial* $\mathfrak{U}_M$ *de dimensiune* M *peste corpul numerelor reale.*

Demonstraţia teoremei este analoagă celei date pentru teorema **1.** Într-adevăr, dacă Φ_k şi Φ_l aparţin spaţiului $\mathfrak{U}_M$, atunci se poate verifica uşor că, conform regulilor formulate mai sus, sînt adevărate următoarele:

1. $\Phi_k + \Phi_l$ aparţine lui $\mathfrak{U}_M$;

2. $\Phi_k + \Phi_l = \Phi_l + \Phi_k$;

3. $(\Phi_k + \Phi_l) + \Phi_m = \Phi_k + (\Phi_l + \Phi_m)$;

4. $\Phi_k - \Phi_l$ aparţine lui $\mathfrak{U}_M$.

La fel se poate verifica uşor îndeplinirea axiomelor de înmulţire cu un număr. Totodată, spre deosebire de spaţiul liniar $\mathfrak{R}_m$ al substanţelor $\{A_i\}$, aici se poate efectua înmulţirea cu orice număr real, păstrînd sensul noţiunii iniţiale de vector de reacţie.

Dimensiunea spaţiului $\mathfrak{U}_M$ este egală cu numărul de vectori independenţi ai reacţiilor şi, deoarece conform cu (1.24), fiecare Φ_k este dat de setul de M numere reale oarecare α_{ki}, putem spune că această dimensiune este egală cu numărul substanţelor M.

Subliniem totodată deosebirile dintre spaţiul componentelor atomice şi moleculare şi spaţiul vectorilor de reacţie. În primul dintre acestea, adunarea duce la o componentă nouă (atomică sau moleculară), căreia îi corespunde o formulă brută unică (sau o formulă compusă din fragmente structurale). În cel de al doilea, ea duce la o combinaţie liniară nouă a aceloraşi componente atomice şi moleculare, dar cu valori noi pentru coeficienţii stoichiometrici α_{ki}. Deoarece, conform cu (1.24),

$$\Phi_k = \sum_i \alpha_{ki} A_i$$

şi, la rîndul său,

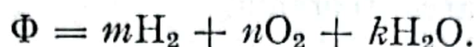
$$A_i = \sum_j \beta_{ij} B_j,$$

Φ_k poate fi exprimat prin componente atomice:

$$\Phi_k = \sum_{i,j} \alpha_{ki} \beta_{ij} B_j = \sum_j \gamma_{kj} B_j, \tag{1.27}$$

$$\gamma_{kj} = \sum_i \alpha_{ki} \beta_{ij}. \tag{1.28}$$

Dacă $\gamma_{kj} = 0$ pentru toţi j, atunci $\Phi_k = 0$. În acest caz, Φ_k se numeşte *reacţie simplă*. De exemplu, fie



$$\Phi = mH_2 + nO_2 + kH_2O.$$

Deoarece $H_2 = 2H$, $O_2 = 2O$ şi $H_2O = 2H + O$,

$$\Phi = (2m + 2k)\,H + (2n + k)\,O. \tag{1.29}$$

Conform definiţiei, reacţia va fi simplă dacă

$$2m + 2k = 0,$$

$$2n + k = 0,$$

adică dacă $k = -2n$, atunci $m = 2n$, ceea ce duce la exprimarea lui Φ sub forma

$$\Phi = n(2H_2 + O_2 - 2H_2O).$$

După cum rezultă din (1.28), reacţiilor simple le corespund în spaţiul $\mathfrak{U}_M$ astfel de vectori Φ_k,

$$\Phi_k^T = (\alpha_{k1}, \alpha_{k2}, \ldots, \alpha_{kM}),$$

care, la înmulţirea lor la dreapta cu matricea atomică β, dau vectorul nul:

$$\Phi_k^T \beta = 0,$$

sau, dacă se scrie matricea tuturor reacţiilor simple independente sub forma

$$\Phi = \left\| \begin{matrix} \Phi_1^T \\ \Phi_2^T \\ \vdots \\ \Phi_Q^T \end{matrix} \right\|,$$

rezultă

$$\Phi\beta = 0. \tag{1.30}$$

Pentru numărul Q al reacţiilor simple independente se poate formula următoarea teoremă.

Teorema 4. *Reacţiile simple peste mulţimea substanţelor $\{A_i\}$ ($i = 1, 2, \ldots, M$) se situează într-un subspaţiu $\mathfrak{U}_Q$ al spaţiului $\mathfrak{U}_M$, iar dimensiunea Q a subspaţiului $\mathfrak{U}_Q$ este egală cu $M - m$, unde m este dimensiunea spaţiului $\mathfrak{R}_m$ a componentelor atomice independente B_i (adică m este rangul matricii atomice).*

Demonstraţia teoremei este evidentă. În matricea β de dimensiuni $M \times n$ există m linii sau coloane liniar independente. Toate celelalte linii şi coloane se exprimă liniar prin acestea. Prin urmare, pentru

orice j se pot scrie $M - m$ ($M \geqslant n$; M, $n \geqslant m$) relații omogene independente de forma

$$\sum_{i=1}^{M} \alpha_{ki} \beta_{ij} = 0.$$

Alegînd numerele α_{ki} drept elemente ale matricii Φ, obținem rezultatul necesar:

$$\rho(\Phi) = Q = M - m.$$

În esență, afirmația din această teoremă și demonstrația ei sînt echivalente cu cele spuse la începutul paragrafului.

3. Matricea stoichiometrică

În paragraful precedent au fost introduse definițiile pentru vectorul de reacție și pentru reacția simplă. Setul de coeficienți α_{ki} pentru reacția simplă, definesc, așa cum s-a spus, coeficienții stoichiometrici ai unei reacții chimice oarecare de forma

$$\sum_{i} \alpha_{ki} A_i = 0, \tag{1.31}$$

unde i este indicele substanței care participă la reacție, iar k definește indicele reacției. Exprimînd coeficienții stoichiometrici ai reacției chimice care are loc în sistemul dat, sub formă de vectori-linie,

$$\alpha_k^{\mathrm{T}} = (\alpha_{k1}, \alpha_{k2}, \ldots, \alpha_{kM}), \tag{1.32}$$

pentru mulțimea reacțiilor se poate alcătui matricea α:

$$\alpha = \left\| \begin{matrix} \alpha_1^{\mathrm{T}} \\ \alpha_1^{\mathrm{T}} \\ \vdots \\ \alpha_k^{\mathrm{T}} \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \ldots & \alpha_{1M} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \ldots & \alpha_{2M} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \alpha_{k1} & \alpha_{k2} \ldots & \alpha_{kM} \end{matrix} \right\|, \tag{1.33}$$

care se numește matrice stoichiometrică. Introducînd vectorul-coloană $\mathbf{A}$ al substanțelor (moleculelor) care participă la reacție,

$$\mathbf{A} = \left\| \begin{matrix} A_1 \\ \vdots \\ A_M \end{matrix} \right\|, \tag{1.34}$$

se poate transcrie (1.31) sub forma

$$\alpha_k^{\mathrm{T}} \mathbf{A} = 0, \tag{1.35}$$

sau, pentru mulţimea reacţiilor,

$$\alpha \mathbf{A} = 0. \tag{1.36}$$

Trecînd la componentele atomice cu ajutorul matricii atomice, avem

$$\alpha_k^{\mathrm{T}} \beta \mathbf{B} = 0,$$

$$\alpha \beta \mathbf{B} = 0,$$

care, în cazul unor componente atomice independente, duce la egalităţile

$$\alpha_k^{\mathrm{T}} \beta = 0, \tag{1.37}$$

$$\alpha \beta = 0. \tag{1.38}$$

Astfel, pentru fiecare reacţie cu indicele k există un sistem liniar omogen de ecuaţii (1.37) în raport cu α_{kt}. Acest sistem corespunde binecunoscutei reguli de alcătuire a ecuaţiilor reacţiilor chimice: numărul de atomi de fiecare tip şi de sarcini din membrul stîng trebuie să fie egal cu numărul aceloraşi atomi şi al sarcinilor din membrul drept. S-ar părea că un astfel de procedeu simplu de alcătuire a reacţiilor chimice necesită un aparat matematic prea complicat. Totuşi lucrurile nu stau astfel. În primul rînd, procedeul dă un algoritm standard foarte simplu pentru determinarea coeficienţilor stoichiometrici pentru sistemele unde are loc reacţia. În al doilea rînd, ceea ce este mult mai important, procedeul permite să se determine coeficienţii stoichiometrici pentru sisteme de reacţii independente la fel de simplu şi de unitar în orice amestec complex. Acest algoritm reflectă legile obişnuite de conservare a numărului de atomi de fiecare tip într-un sistem reactant şi de conservare a sarcinilor. Într-o mare măsură ele reflectă de asemenea şi legile valenţei.

Dăm cîteva exemple destul de simple de folosire a relaţiilor (1.37) şi (1.38).

Exemplul 1. Fie mulţimea formată din patru substanţe, CH_4, CH_2O, O_2 şi H_2O. Vectorii componentelor atomice şi moleculare au forma

$$\mathbf{B} = \begin{Vmatrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{C} \\ \mathrm{O} \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{Vmatrix} \mathrm{CH_4} \\ \mathrm{CH_2O} \\ \mathrm{O_2} \\ \mathrm{H_2O} \end{Vmatrix},$$

astfel că matricea atomică se scrie

$$\beta = \begin{Vmatrix} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{Vmatrix}.$$

Rangul acestei matrici este 3, astfel că, conform rezultatului din paragraful precedent, există o reacţie independentă. Copiem sistemul (1.37) omiţînd pentru simplificare indicele k:

$$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) \cdot \begin{Vmatrix} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = 0,$$

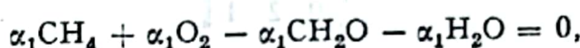
sau

$$\begin{aligned} 4\alpha_1 + 2\alpha_2 \quad\quad + 2\alpha_4 &= 0, \\ \alpha_1 + \alpha_2 \quad\quad\quad\quad &= 0, \\ \alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 &= 0, \end{aligned}$$

din care obţinem

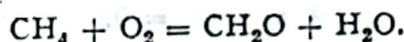
$$\begin{aligned} \alpha_2 = \alpha_4 &= -\alpha_1, \\ \alpha_3 &= \alpha_1. \end{aligned}$$

Astfel, pentru sistemul de substanţe indicate, reacţia independentă are forma



$$\alpha_1 CH_4 + \alpha_1 O_2 - \alpha_1 CH_2O - \alpha_1 H_2O = 0,$$

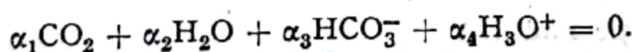
ceea ce este acelaşi lucru cu



$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O.$$

În cazul general, matricea atomică β este dreptunghiulară, astfel că numărul de elemente ale bazei (componente atomice), este de regulă mai mic decît numărul de substanţe din amestecul reactant $(M > n)$. Dimensiunile matricii β sînt $M \times n$. În exemplul dat, dimensiunile matricii β sînt 4×3, iar rangul ei este egal cu 3, adică n. În astfel de cazuri, sistemul (1.37) este întotdeauna compatibil, dar subdeterminat. Procedeele de rezolvare a acestor sisteme de ecuaţii au fost descrise în part. I, cap. 2.

Exemplul 2. Trecem la un exemplu mai complicat, cînd rangul matricii atomice β este mai mic decît numărul coloanelor acesteia. Fie reacţia de formare a acidului carbonic din bioxid de carbon şi apă în mediu apos. Vom presupune că acidul carbonic se află în acest mediu în stare disociată, astfel că putem scrie următoarea reacţie:



$$\alpha_1 CO_2 + \alpha_2 H_2O + \alpha_3 HCO_3^- + \alpha_4 H_3O^+ = 0.$$

Se cere să se determine coeficienţii stoichiometrici $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ şi α_4. Transcriem matricea atomică pentru aceste patru substanţe:

$$\begin{Vmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ HCO_3^- \\ H_3O^+ \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 & 1 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 3 & -1 \\ 3 & 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} H \\ C \\ O \\ + \end{Vmatrix}, \tag{1.39}$$

unde + înseamnă o sarcină pozitivă.

În acest caz, rangul matricii β este egal cu 3 iar componentele H, C, O și + nu pot forma o bază pentru subspațiul substanțelor CO_2, H_2O, HCO_3^- și H_3O^+. Folosind transformările (1.8) – (1.11), trecem de la sistemul (1.39) la sistemul

$$\begin{Vmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ HCO_3^- \\ H_3O^+ \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} CO_2 \\ H^+ \\ HO^- \end{Vmatrix}, \qquad (1.40)$$

în care substanțele CO_2, H^+ și OH^- formează o bază a subspațiului substanțelor enumerate mai sus. Rangul matricii $\vec{\beta}$ în (1.40) este 3. Conform teoremei 4, există o reacție simplă independentă, adică o relație liniară omogenă care corelează substanțele CO_2, H_2O, HCO_3^- și H_3O^+. Presupunem că acestei reacții îi corespunde un set de coeficienți stoichiometrici

$$\alpha^T = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4).$$

Atunci relația (1.37) $\alpha^T\beta = 0$ ia forma

$$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{Vmatrix} = 0,$$

astfel că se obține următorul sistem de ecuații

$$\alpha_1 + \alpha_3 = 0,$$

$$\alpha_2 + 2\alpha_4 = 0,$$

$$\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 0.$$

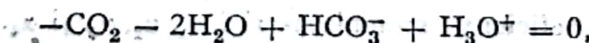
Soluția acestui sistem dă relațiile dintre coeficienți

$$\alpha_1 = -\alpha_3,$$

$$\alpha_2 = -2\alpha_4,$$

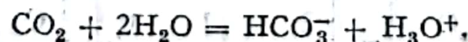
$$\alpha_3 = -\alpha_2 - \alpha_4 = \alpha_4.$$

Prin urmare, orice reacție multiplă



$$-CO_2 - 2H_2O + HCO_3^- + H_3O^+ = 0,$$

poate constitui o reacție între CO_2, H_2O, HCO_3^- și H_3O^+, sau, într-o formă mai obișnuită,



$$CO_2 + 2H_2O = HCO_3^- + H_3O^+.$$

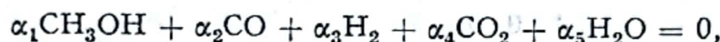
Astfel, dacă printre cele n componente atomice există componente dependente, adică dacă rangul m al matricii atomice β este mai mic decît n, la găsirea coeficienților stoichiometrici α_{ki} ai reacțiilor independente se exclud inițial din matricea atomică coloanele liniar dependente iar apoi se utilizează un procedeu analog celui din exemplul 1.

Exemplul 3. Trecem la cazul în care în sistem sînt posibile mai mult decît o reacție. Să examinăm sinteza metanolului din CO și H_2 în prezența CO_2 și H_2O. Transcriem matricea atomică:

$$\left\|\begin{matrix} CH_3OH \\ CO \\ H_2 \\ CO_2 \\ H_2O \end{matrix}\right\| = \left\|\begin{matrix} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{matrix}\right\| \cdot \left\|\begin{matrix} H \\ C \\ O \end{matrix}\right\| .$$

În acest caz, rangul matricii β este egal cu 3 și cele trei componente atomice H, C și O formează o bază a acestui subspațiu.

Pentru a găsi setul de coeficienți stoichiometrici pentru reacția



$$\alpha_1 CH_3OH + \alpha_2 CO + \alpha_3 H_2 + \alpha_4 CO_2 + \alpha_5 H_2O = 0,$$

alcătuim sistemul de ecuații

$$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5) \cdot \left\|\begin{matrix} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{matrix}\right\| = 0,$$

sau

$$\begin{aligned} 4\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_5 &= 0, \\ \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_4 &= 0, \\ \alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_4 + \alpha_5 &= 0. \end{aligned}$$

Deoarece pentru determinarea celor cinci necunoscute avem numai trei ecuații independente, trebuie să existe două subseturi independente $\alpha^+ \{\alpha_i\}$.

Pentru rezolvarea acestui sistem lăsăm în partea stîngă numai trei necunoscute, $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, iar pe celelalte le trecem în partea dreaptă:

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= -2\alpha_1 - \alpha_5 \equiv b_1, \\ \alpha_2 + \alpha_4 &= -\alpha_1 \equiv b_2, \\ \alpha_2 + 2\alpha_4 &= -\alpha_1 - \alpha_5 \equiv b_3. \end{aligned}$$

Rezolvăm, de exemplu, sistemul în raport cu α_2, α_3 și α_4, folosind formulele lui Krammer (part. I, cap. 1). Determinantul sistemului este

$$D = \begin{array}{c} \begin{matrix} \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 \end{matrix} \\ \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \end{vmatrix} \end{array} = -1,$$

iar pentru α_2, α_3, și α_4 obținem egalitățile

$$\alpha_2 = -\begin{vmatrix} b_1 & 1 & 0 \\ b_2 & 0 & 1 \\ b_3 & 0 & 2 \end{vmatrix} = -(b_3 - 2b_2) = \alpha_5 - \alpha_1,$$

$$\alpha_3 = -\begin{vmatrix} 0 & b_1 & 0 \\ 0 & b_2 & 1 \\ 0 & b_3 & 2 \end{vmatrix} = -(b_1 - 2b_1) = 2\alpha_1 - \alpha_5,$$

$$\alpha_4 = -\begin{vmatrix} 0 & 1 & b_1 \\ 1 & 0 & b_2 \\ 1 & 0 & b_3 \end{vmatrix} = -(b_2 - b_3) = -\alpha_5.$$

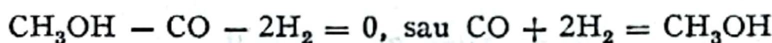
În acest fel,

$$\alpha_2 = \alpha_5 - \alpha_1,$$
$$\alpha_3 = -2\alpha_1 - \alpha_5,$$
$$\alpha_4 = -\alpha_5.$$

a) fie $\alpha_1 = 1$ și $\alpha_5 = 0$; atunci $\alpha_2 = -1$, $\alpha_3 = -2$, $\alpha_4 = 0$;

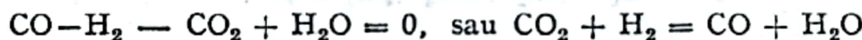
b) fie $\alpha_1 = 0$ și $\alpha_5 = 1$; atunci $\alpha_2 = 1$, $\alpha_3 = -1$, $\alpha_4 = -1$.

În acest fel, obținem două reacții independente



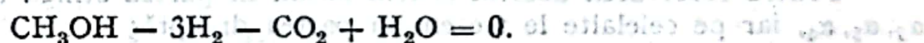
$$CH_3OH - CO - 2H_2 = 0, \text{ sau } CO + 2H_2 = CH_3OH$$

și



$$CO - H_2 - CO_2 + H_2O = 0, \text{ sau } CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

O astfel de reprezentare a reacțiilor independente în sistemul dat nu este unică. Dacă se ia $\alpha_1 = 1$ și $\alpha_5 = 1$, ajungem la următoarea reacție:



$$CH_3OH - 3H_2 - CO_2 + H_2O = 0.$$

Expunerea acestor exemple permite să se formuleze o concluzie generală cunoscută sub numele de „regula stoichiometrică a lui Gibbs". Fie n numărul de atomi (elemente) și sarcini diferite care intră în componența reactanților, M — numărul de reactanți, iar $\mathcal{K}$ — numărul de reacții pentru sistemul dat. Matricea atomică β, de dimensiuni $M \times n$, are rangul $m \leqslant n$ cînd $M \geqslant n$ (sau $m \leqslant M$ cînd $M \leqslant n$). *În acest caz, matricea stoichiometrică α, de dimensiuni $\mathcal{K} \times M$, are rangul Q, care nu poate fi mai mare decît $M - m$* (vezi § 2):

$$Q \leqslant M - m. \tag{1.41}$$

Semnul egal este valabil numai dacă în α sînt incluse toate componentele independente ale reacției. Relația (1.41) poartă numele de regula stoichiometrică a lui Gibbs. Prin regula lui Gibbs se determină numărul

maxim posibil de reacţii independente din sistem. Evident, aceasta nu clarifică dacă în sistem decurg efectiv toate reacţiile independente posibile şi nici care dintre ele decurge şi în ce condiţii. Regula are un caracter prin excelenţă stoichiometric.

Pentru exemplele de mai sus, aplicarea regulii lui Gibbs dă:

1. $M = 4,\ m = 3,\ Q \leqslant 1$;

2. $M = 4,\ m = 3,\ Q \leqslant 1$;

3. $M = 5,\ m = 3,\ Q \leqslant 2$,

adică obţinem rezultate deja cunoscute, care la examinarea exemplelor au fost însoţite şi de scrierea ecuaţiilor reacţiilor independente.

Rangul matricii atomice β defineşte numărul de componente independente ale amestecului reactant. Acest număr este esenţial în studiul echilibrelor. Rangul maxim Q al matricii stoichiometrice α determină numărul de reacţii independente care pot avea loc în sistemul dat. Aşa cum vom arăta în paragraful următor, pentru un sistem dat se pot alege întotdeauna Q substanţe care definesc complet reacţiile din sistem. Acestea pot fi luate drept variabile independente pentru descrierea cineticii sistemului şi poartă de obicei denumirea de substanţe-cheie.

4. Alcătuirea matricii stoichiometrice şi independenţa reacţiilor chimice

Aşa cum am arătat în § 3, rangul matricii stoichiometrice determină numărul maxim de reacţii liniar independente care pot să decurgă în amestecul de substanţe dat. La studiul unor sisteme la echilibru complicate, cu un mare număr de componente, definirea reacţiilor liniar independente devine o problemă foarte importantă. Folosirea metodelor algebrei liniare simplifică mult rezolvarea acesteia. Rangul Q al matricii stoichiometrice α este legat direct de numărul reactanţilor M şi de rangul m al matricii atomice β, $Q = M - m$, ceea ce permite să se reducă problema găsirii numărului de reacţii liniar independente la examinarea matricii atomice.

De obicei, reactanţii care participă la reacţie sînt cunoscuţi, fie din date experimentale, fie pe baza schemei alese pentru mecanismul reacţiilor din sistem. Atomii din care sînt formaţi reactanţii sînt de asemenea cunoscuţi. De aceea, se poate considera că numărul reactanţilor M şi matricea atomică sînt cunoscute. Apare problema găsirii ecuaţiilor reacţiilor independente.

Ecuaţia care defineşte matricea stoichiometrică α are forma

$$\alpha\beta = 0, \tag{1.42}$$

iar, aşa cum s-a mai spus, dimensiunile matricii β sînt $M \times n$, rangul acesteia este m $(M \geqslant n \geqslant m)$, dimensiunile matricii α sînt $\mathcal{K} \times M$, iar rangul ei $Q = M - m$. În cazul general, ecuaţia (1.42) permite o mulţime de soluţii echivalente din punct de vedere matematic care formează acoperirea liniară a operatorilor (matricilor) α, care transformă spaţiul $\mathfrak{K}_m$ al reactanţilor în vectorul nul din spaţiul $\mathfrak{U}_M$. Mai întîi ne limităm la găsirea reacţiilor independente, adică la condiţia

$$\mathcal{K} = Q = M - m.$$

În afară de aceasta, lăsăm deocamdată în matricea β numai coloanele liniar independente, ceea ce înseamnă că $n = m$. În acest caz, putem considera, fără a pierde din generalitate, că primele m linii din β sînt liniar independente, deoarece în caz contrar am putea schimba numai indicii liniilor matricii β şi, respectiv, ai coloanelor matricii α. În condiţiile indicate, matricile α şi β au forma:

$$\underset{M-m}{\alpha} = \overbrace{\underbrace{\boxed{\alpha_1}}_{m}\underbrace{\boxed{\alpha_2}}_{M-m}}^{M}, \qquad \beta = \overbrace{\begin{array}{|c|}\hline \beta_1 \\ \hline \beta_2 \\ \hline \end{array}}^{m} \begin{array}{l} \}\, m \\ \}\, M-m \end{array}, \tag{1.43}$$

iar (1.42) se reduce la ecuaţia

$$\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 = 0,$$

sau

$$\alpha_1\beta_1 = -\alpha_2\beta_2. \tag{1.44}$$

Deoarece β_1 este o matrice nesingulară,

$$\alpha_1 = -\alpha_2\beta_2\beta_1^{-1}. \tag{1.45}$$

Cu ajutorul acestei egalităţi, elementele blocului α_1 al matricii α se exprimă prin elementele matricii cunoscute $\beta_2\beta_1^{-1}$ şi prin elemente arbitrare ale matricii α_2. Dacă matricea α_2 este dată într-un mod oarecare, obţinem o soluţie particulară a ecuaţiei (1.42). Matricea α_2 trebuie să fie nesingulară deoarece în caz contrar rangul matricii α_1 şi, odată cu aceasta, şi al matricii α, ar fi mai mic decît $M - m = Q$, ceea ce ar contrazice construcţia iniţială. În cazul cel mai simplu, $\alpha_2 = \mathbf{E}$, unde

E este matricea unitate de ordinul Q. În cazul unei astfel de alegeri a lui α_2,

$$\alpha_1 = -\beta_2\beta_1^{-1}$$

și

$$\alpha = \begin{Vmatrix} -\beta_2\beta_1^{-1} & \mathbf{E} \end{Vmatrix}. \qquad (1.46)$$

O particularitare caracteristică a soluției particulare obținute este aceea că în matricea α cel puțin $(M-m)^2-M-m=(M-m)(M-m-1)$ elemente sînt nule, iar în fiecare linie, numărul de elemente nule nu este mai mic decît $M-m-1$.

O astfel de construcție are o bază fizică pe deplin justificată. Deoarece se presupune că moleculele reacționează unele cu altele prin ciocniri și că probabilitatea de ciocnire simultană a unui mare număr de molecule este foarte mică, este de dorit ca fiecare ecuație a unor reacții independente să conțină pe cît posibil mai puține elemente nenule corespunzătoare moleculelor de reactanți. În afară de aceasta, creșterea numărului de elemente nule simplifică de regulă calculele matematice ulterioare, în rezolvarea problemelor de cinetică. Evident că reactanții pentru care elementele corespund numerelor coloanelor matricii α_2 formează în felul lor o bază naturală pentru substanțele-cheie care asigură un set complet de variabile independente. Drept α_2 se poate alege orice matrice de ordinul $(M-m)$ din α, cu singura condiție ca matricea pătrată β_1 care se obține din β prin eliminarea liniilor care au aceeași indici cu indicii coloanelor lui α_2 din α să fie nesingulară.

Elementele matricilor α_1 și α_2 se pot exprima întotdeauna ca numere întregi. Într-adevăr, elementele matricilor β_1 și β_2 sînt numere întregi. Elementele matricii β_1^{-1} sînt numere întregi, împărțite prin determinantul matricii β (det β), deoarece $(\beta_1^{-1})_{ij} = \frac{\Delta_{ij}}{\det\beta}$, iar Δ_{ij} este complementul algebric al lui β_{ji} din determinantul lui β. Înmulțind fiecare linie din α în formula (1.46) cu det β, obținem rezultatul cerut.

Astfel, matricea α poate fi întotdeauna construită astfel ca acel bloc al ei care corespunde substanțelor-cheie să fie un scalar, iar toate elementele ei să fie numere întregi. Componența amestecului de echilibru în care decurg reacțiile va fi determinată complet de concentrațiile de echilibru ale substanțelor-cheie.

Dăm încă un exemplu de construire a matricii α pentru o matrice β dată.

Fie un amestec între substanţele O_2, H_2, CO, CO_2, H_2CO, CH_3OH, C_2H_5OH $(CH_3)_2CO$, CH_3CHO, CH_4 şi H_2O. Componentele atomice sînt H, C şi O. Matricea atomică este:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	O_2	H_2	CO	CO_2	H_2CO	CH_3OH	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CO$	CH_3CHO	CH_4	H_2O
$\beta^T =$ H	0	2	0	0	2	4	6	6	4	4	2
O	2	0	1	2	1	1	1	1	1	0	1
C	0	0	1	1	1	1	2	3	2	1	0

Rangul acestei matrici este 3. Numărul maxim de reacţii independente este egal cu 8. Pentru reacţiile independente, matricea stoichiometrică α va avea dimensiunile 8×11.

Alegem, de exemplu, drept β_1 matricea care include primele trei linii din β (adică primele trei coloane din β^T). Atunci

$$\beta_1 = \left\| \begin{matrix} 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{matrix} \right\|, \quad \det\beta_1 = -4, \quad \beta_1^{-1} = \left\| \begin{matrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1 \end{matrix} \right\|;$$

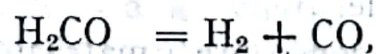
$$\beta_2\beta_1^{-1} = \left\| \begin{matrix} 0 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 4 & 1 & 1 \\ 6 & 1 & 2 \\ 6 & 1 & 3 \\ 4 & 1 & 2 \\ 4 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \end{matrix} \right\| \left\| \begin{matrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} 1/2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ -1/2 & 3 & 2 \\ 1 & 3 & 3 \\ -1/2 & 2 & 2 \\ -1/2 & 2 & 1 \\ 1/2 & 1 & 0 \end{matrix} \right\|.$$

În acest mod, matricea α va avea forma

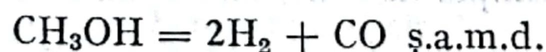
$$\alpha = \left\| \begin{matrix} -1/2 & 0 & -1 & \vdots & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & \vdots & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & -1 & \vdots & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1/2 & -3 & -2 & \vdots & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -3 & -3 & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ +1/2 & -2 & -2 & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ +1/2 & -2 & -1 & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & -1 & 0 & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\|.$$

Substanţe-cheie pot fi, de exemplu, ultimele opt din setul dat de reactanţi. În exprimarea cu coeficienţi numerici întregi, reacţiile independente sînt

$$2CO_2 = O_2 + 2CO,$$



$$H_2CO = H_2 + CO,$$



$$CH_3OH = 2H_2 + CO \text{ ş.a.m.d.}$$

Dacă drept matrice β_1 se alege matricea formată din liniile 8, 9 și 10 ale matricii β, atunci

$$\beta_1 = \begin{Vmatrix} 6 & 1 & 3 \\ 4 & 1 & 2 \\ 4 & 0 & 1 \end{Vmatrix}, \quad \det\beta_1 = -2, \quad \beta_1^{-1} = \begin{Vmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ -2 & 3 & 0 \\ 2 & -2 & -1 \end{Vmatrix}.$$

Analog, putem exprima pe $\beta_2\beta_1^{-1}$, α_1 și α_2, precum și ecuațiile reacțiilor independente corespunzătoare.

Încheind examinarea acestui exemplu, subliniem încă o dată că sistemul de Q reacții independente, unde $Q = M - m$, poate fi oarecare cu condiția ca $\alpha\beta = 0$, iar rangul matricii α să fie egal cu Q. Orice sistem de acest fel se numește sistem al reacțiilor de bază.

Cînd reacțiile de bază sînt alese, se poate determina forma concretă a descompunerii reacțiilor dependente în raport cu cele de bază. Principiile generale de găsire a coeficienților descompunerii vectorului dat în raport cu sistemul vectorilor de bază au fost expuse în partea I, cap. 1. Să le folosim acum pentru găsirea coeficienților descompunerii reacțiilor dependente în raport cu cele de bază. Pentru orice reacție,

$$\Phi_k = \sum_i \alpha_{ki} A_i = 0, \tag{1.47}$$

iar pentru reacția de bază,

$$\overline{\Phi}_l = \sum_i \overline{\alpha}_{li} A_i = 0. \tag{1.48}$$

Se cere să se determine coeficienții λ_{kl} ai descompunerii

$$\Phi_k = \sum_l \lambda_{kl} \overline{\Phi}_l.$$

Folosind (1.48) și (1.47), obținem

$$\Phi_k = \sum_l \lambda_{kl} \left(\sum_i \overline{\alpha}_{li} A_i\right) = \sum_i \alpha_{ki} A_i,$$

sau

$$\sum_i \left(\sum_l \lambda_{kl} \overline{\alpha}_{li} - \alpha_{ki}\right) A_i = 0.$$

Coeficienții λ_{kl} ai descompunerii trebuie să fie astfel încît factorii din fața tuturor moleculelor A_i să se anuleze:

$$\sum_l \lambda_{kl} \overline{\alpha}_{li} - \alpha_{ki} = 0, \tag{1.49}$$

adică acești coeficienți trebuie să satisfacă sistemul de ecuații liniare neomogene

$$\sum_l \lambda_{kl}\overline{\alpha}_{lt} = \alpha_{kt}. \tag{1.50}$$

Numărul necunoscutelor în acest sistem este $Q = M - m$, iar rangul matricii α de dimensiuni $Q \times M$, cu elementele $\overline{\alpha}_{lt}$, este de asemenea Q. De aceea, sistemul dat este compatibil și are o soluție unică.

Stoichiometria reacțiilor dependente este determinată complet de stoichiometria reacțiilor de bază. Pentru un amestec la echilibru, constantele de echilibru ale reacțiilor de bază determină complet componența acestuia. La examinarea cineticii reacțiilor în amestec, prezența reacțiilor stoichiometric dependente va influența, în general, rezultatele calculelor, deoarece aici intră în joc constante de viteză care se pot deosebi esențial una de alta în cazul diferitelor parcursuri posibile, care includ sau nu reacții stoichiometrice dependente.

Fie, de exemplu, un sistem de patru reactanți A, B, C și D; pentru aceștia, matricea stoichiometrică a reacțiilor de bază are forma

	A	B	C	D
1	—2	1	1	0
2	—3	—1	1	2

iar reacțiile au forma

$$2A = B + C, \tag{a}$$

$$3A + B = C + D. \tag{b}$$

Exprimăm coeficienții pentru încă o reacție dependentă

A	B	C	D
1	0	0	—2

adică

$$2D = A. \tag{c}$$

Dacă constanta de viteză a reacției (*c*) este mult mai mare decît constantele de viteză ale reacțiilor (*a*) și (*b*), atunci, în condiții corespunzătoare, se va acumula în amestec substanță *a*, ceea ce va duce la micșorarea concentrației *d*. În funcție de condiții, cinetica va fi practic determinată de reacția (*c*) și nu de (*a*) și (*b*).

Prin urmare, în cercetarea cineticii controlul reacțiilor dependente constituie o etapă foarte importantă. Rolul pe care îl au reacțiile de bază și substanțele-cheie va fi lămurit în capitolele următoare din partea a II-a.

5. Modificarea cantităţii de substanţă în decursul reacţiei

Variaţia cantităţilor de reactanţi în decursul reacţiei este strîns legată de stoichiometria acesteia. Să considerăm că o reacţie (cea cu indicele k) decurge conform ecuaţiei stoichiometrice

$$\sum_{i=1}^{M} \alpha_{ki} A_i = 0 \tag{1.51}$$

şi fie n_i numărul de moli de substanţă A_i prezenţi în amestecul de reacţie în momentul t, iar n_i^0 — numărul de moli de aceeaşi substanţă în momentul iniţial t_0. Mărimea

$$\chi_k = \frac{n_i - n_i^0}{\alpha_{ki}}, \tag{1.52}$$

care se numeşte grad extensiv de consistenţă a reacţiei, este, evident aceeaşi pentru toţi i, adică pentru toate substanţele care participă la reacţie *.

Ecuaţia

$$n_i = n_i^0 + \alpha_{ki}\chi_k \tag{1.53}$$

determină variaţia cantităţii de substanţă A_i în decursul reacţiei. Dacă se elimină χ_k din două ecuaţii de tipul (1.52), scrise pentru substanţele cu indicii i şi i',

$$n_{i'} = n_{i'}^0 + \frac{\alpha_{ki'}}{\alpha_{ki}}(n_i - n_i^0), \tag{1.54}$$

atunci se obţine o ecuaţie care leagă variaţia numărului de moli ai unei substanţe A_i', care participă la reacţia dată, de variaţia numărului de moli ai uneia din aceste substanţe, A_i.

Expresii asemănătoare cu (1.52) — (1.54) pot fi scrise folosind şi alte mărimi pentru cantitatea de substanţă: activităţi sau concentraţii pentru fazele solidă sau lichidă, presiuni parţiale pentru faza gazoasă etc. Astfel, dacă reacţia decurge la volum constant V, atunci împărţind părţile dreaptă şi stîngă (1.53) cu V, obţinem

$$c_i = c_{i0} + \alpha_{ki}\overline{\chi}_k,$$

$$c_i = n_i/V, \quad c_{i0} = n_i^0/V, \quad \overline{\chi}_k = \chi_k/V. \tag{1.55}$$

---

* Pentru χ_k se folosesc şi alte denumiri: grad de imperfecţiune a reacţiei, conversie redusă, grad de promovare a reacţiei, variabilă chimică, număr de parcursuri ale reacţiei. (*N.A.*)

Mărimea $\overline{\chi}_k$ din egalitatea (1.55) se numește grad intensiv de consistență al reacției și se exprimă în moli pe unitatea de volum. Mărimile c_i și c_{i0} sînt concentrațiile raportate la volum în momentele t și t_0. Eliminînd gradul de consistență $\overline{\chi}_k$, concentrațiile substanțelor din amestec se pot exprima prin concentrația uneia din ele, prin concentrația așa-numitei substanțe-cheie din reacția dată:

$$c_{i'} = c_{i'0} + \frac{\alpha_{ki'}}{\alpha_{ki}}(c_i - c_{i0}). \tag{1.56}$$

Cînd în sistem sînt posibile mai multe reacții, gradul de consistență $\overline{\chi}_k$ se determină pentru fiecare din ele. Fie un amestec de M substanțe între care pot avea loc $\mathcal{K}$ reacții. Fiecare reacție, caracterizată prin gradul extensiv de consistență χ_k, introduce $\alpha_{k1}\chi_k$ moli în variația totală Δn_i a numărului de moli ai substanței A_i:

$$\Delta n_i = n_i - n_i^0 = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \alpha_{ki}\chi_k \quad (i = 1, 2, \ldots, M). \tag{1.57}$$

Pentru variația concentrației obținem o relație analoagă, care include gradele intensive de consistență $\overline{\chi}_k$:

$$\Delta c_i = c_i - c_{i0} = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \alpha_{ki}\overline{\chi}_k \quad (i = 1, 2, \ldots, M). \tag{1.58}$$

Introducem notații vectoriale pentru toate mărimile n_i, n_i^0, Δn_i, c_i, c_{i0}, Δc_i, χ_k și $\overline{\chi}_k$:

$$\mathbf{n} = \begin{Vmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_M \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{n}^0 = \begin{Vmatrix} n_1^0 \\ n_2^0 \\ \vdots \\ n_M^0 \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{Vmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_M \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{C}^0 = \begin{Vmatrix} c_{10} \\ c_{20} \\ \vdots \\ c_{M0} \end{Vmatrix},$$

$$\boldsymbol{\chi} = \begin{Vmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \vdots \\ \chi_{\mathcal{K}} \end{Vmatrix}, \quad \overline{\boldsymbol{\chi}} = \begin{Vmatrix} \overline{\chi}_1 \\ \overline{\chi}_2 \\ \vdots \\ \overline{\chi}_{\mathcal{K}} \end{Vmatrix},$$

$$\Delta\mathbf{n} = \mathbf{n} - \mathbf{n}^0, \qquad \Delta\mathbf{C} = \mathbf{C} - \mathbf{C}^0.$$

Coeficienții α_{ki} se scriu sub formă de matrice stoichiometrică α. În aceste notații, egalitățile (1.57) și (1.58) au forma

$$\Delta\mathbf{n} = \alpha^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\chi}, \qquad \Delta\mathbf{C} = \alpha^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}. \tag{1.59}$$

Notăm rangul matricii α cu Q. Fie rangul matricii α egal cu numărul reacţiilor, $Q = \mathcal{K}$. Atunci, rezolvînd sistemul supradeterminat (1.59) corespunzător, prin metodele expuse în partea întîi, capitolul 2, χ şi $\overline{\chi}$ pot fi exprimaţi prin vectorii $\Delta\mathbf{n}$ şi $\Delta\mathbf{C}$ (sau χ_k şi $\overline{\chi}_k$ prin Δn_i şi Δc_i). De exemplu, alegem dintre Δc_i ($i = 1, 2, \ldots, M$) oricare Q concentraţii independente, adică astfel de Δc_i ($i = 1, 2, \ldots, Q$) pentru care un minor de ordinul Q al matricii α^{T} este diferit de zero. Substanţele care corespund acestor indici le numim *substanţe-cheie*. Fie, pentru simplitate, drept substanţe-cheie primii $\mathcal{K}$ reactanţi $i = 1, 2, \ldots, \mathcal{K}$ ($=Q$). Atunci sistemul (1.59) pentru $\Delta\mathbf{C}$ poate fi scris sub forma

$$\begin{matrix} \Delta\mathbf{C}_1 \left\{ \right. \\ \\ \\ \Delta\mathbf{C}_2 \left\{ \right. \end{matrix} \begin{Vmatrix} \Delta c_1 \\ \vdots \\ \Delta c_{\mathcal{K}} \\ \Delta c_{\mathcal{K}+1} \\ \vdots \\ \Delta c_M \end{Vmatrix} = \begin{matrix} \boldsymbol{\alpha}_1^{\mathrm{T}} \left\{ \right. \\ \\ \\ \boldsymbol{\alpha}_2^{\mathrm{T}} \left\{ \right. \end{matrix} \begin{Vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \ldots & \alpha_{1\mathcal{K}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \alpha_{\mathcal{K}1} & \alpha_{\mathcal{K}2} & \ldots & \alpha_{\mathcal{K}\mathcal{K}} \\ \alpha_{\mathcal{K}+1,1} & \alpha_{\mathcal{K}+1,2} & \ldots & \alpha_{\mathcal{K}+1,\mathcal{K}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \alpha_{M1} & \alpha_{M2} & & \alpha_{M\mathcal{K}} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} \overline{\chi}_1 \\ \overline{\chi}_2 \\ \vdots \\ \overline{\chi}_{\mathcal{K}} \end{Vmatrix}$$

sau

$$\begin{Vmatrix} \Delta\mathbf{C}_1 \\ \Delta\mathbf{C}_2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \boldsymbol{\alpha}_1^{\mathrm{T}} \\ \boldsymbol{\alpha}_2^{\mathrm{T}} \end{Vmatrix} \cdot \overline{\boldsymbol{\chi}}. \tag{1.60}$$

Din această egalitate rezultă că

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{C}_1 &= \alpha_1^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}, \\ \Delta\mathbf{C}_2 &= \alpha_2^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}, \end{aligned} \tag{1.61}$$

şi, deoarece prin convenţie α_1^{T} este o matrice nesingulară,

$$\overline{\boldsymbol{\chi}} = (\alpha_1^{\mathrm{T}})^{-1}\,\Delta\mathbf{C}_1. \tag{1.62}$$

Variaţia concentraţiilor Δc_i ($i = \mathcal{K} + 1, \ldots, M$) ale celorlalţi $M - Q \equiv \equiv M - \mathcal{K}$ reactanţi se exprimă prin combinaţii liniare ale variaţiei concentraţiilor Δc_i ($i = 1, 2, \ldots, \mathcal{K}$) ale substanţelor-cheie (ale reactanţilor independenţi). Pentru aceasta trebuie să înlocuim în a doua egalitate (1.61) pe χ, exprimat sub forma (1.62). Obţinem

$$\Delta\mathbf{C}_2 = \boldsymbol{\alpha}_2^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{\alpha}_1^{\mathrm{T}})^{-1}\;\Delta\mathbf{C}_1. \tag{1.63}$$

Relaţia de mai sus este interesantă prin aceea că permite să se introducă noţiunea folositoare de invarianţi ai unui sistem de reacţii. Transcriind-o sub forma

$$\Delta\mathbf{C}_2 - \alpha_2^{\mathrm{T}}(\alpha_1^{\mathrm{T}})^{-1}\,\Delta\mathbf{C}_1 = 0$$

şi amintindu-ne că $\Delta\mathbf{C} = \mathbf{C} - \mathbf{C}_0$, putem trece la o egalitate valabilă în orice moment pentru un vector $\mathbf{C}^0$ dat:

$$\boldsymbol{\theta} \equiv \mathbf{C}_2 - \alpha_2^{\mathrm{T}}(\alpha_1^{\mathrm{T}})^{-1}\mathbf{C}_1 = \mathbf{C}_2^0 - \alpha_2^{\mathrm{T}}(\alpha_1^{\mathrm{T}})^{-1}\mathbf{C}_1^0. \tag{1.64}$$

Componentele vectorului $\boldsymbol{\theta}$ nu se modifică în decursul reacțiilor, adică sînt *invarianți* ai sistemului de reacții dat.

În formă matricială, (1.64) se scrie astfel:

$$\boldsymbol{\theta} = \| -\alpha_2^{\mathrm{T}}(\alpha_1^{\mathrm{T}})^{-1}, \quad \mathbf{E}_{M-\mathcal{K}}\| \cdot \begin{Vmatrix} \mathbf{C}_1 \\ \mathbf{C}_2 \end{Vmatrix}. \tag{1.65}$$

Această formă arată în mod evident că rangul matricii care face trecerea de la vectorul $\mathbf{C}^0$ la vectorul invarianților $\boldsymbol{\theta}$ este egal cu $M - \mathcal{K} = M - Q$, astfel că în cazul general numărul invarianților independenți este egal cu numărul $M - Q$ al componentelor vectorului $\boldsymbol{\theta}$.

Matricea

$$\boldsymbol{\Xi} = \| -\alpha_2^{\mathrm{T}}(\alpha_1^{\mathrm{T}})^{-1}, \ \mathbf{E}_{M-\mathcal{K}}\| \tag{1.66}$$

efectuează trecerea de la vectorii $\mathbf{C}$ și $\mathbf{C}^0$ la vectorul $\boldsymbol{\theta}$, iar orice vector $\Delta\mathbf{C} = \mathbf{C} - \mathbf{C}^0$ este transformat de această matrice în vector nul. Rezolvînd sistemul $\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\Xi}\,\mathbf{C}^0$ în raport cu $\mathbf{C}^0$, găsim că

$$\mathbf{C}^0 = \boldsymbol{\Xi}^{(-1)}\boldsymbol{\theta} + (\mathbf{E} - \mathbf{P}_0)\mathbf{C}^0,$$

unde

$$\boldsymbol{\Xi}^{(-1)} = \boldsymbol{\Xi}^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{\Xi}\boldsymbol{\Xi}^{\mathrm{T}})^{-1}$$

și

$$\mathbf{P}_0 = \boldsymbol{\Xi}^{(-1)}\boldsymbol{\Xi}.$$

Deoarece, conform cu (1.59), $\Delta\mathbf{C} = \boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}$, avem

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 + \Delta\mathbf{C} = \boldsymbol{\Xi}^{(-1)}\boldsymbol{\theta} + \boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}} + (\mathbf{E} - \mathbf{P}_0)\mathbf{C}^0 =$$

$$= \| \boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}, \boldsymbol{\Xi}^{(-1)}\| \cdot \begin{Vmatrix} \boldsymbol{\chi} \\ \boldsymbol{\theta} \end{Vmatrix} + (\mathbf{E} - \mathbf{P}_0)\,\mathbf{C}^0. \tag{1.67}$$

Avînd condiția $(\mathbf{E} - \mathbf{P}_0)\mathbf{C}^0 = 0$, adică avînd o astfel de alegere a conținutului inițial încît $\mathbf{C}^0 = \mathbf{P}_0\mathbf{C}^0$, din egalitatea (1.67) se poate obține relația

$$\mathbf{C} = \| \boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}, \ \boldsymbol{\Xi}^{(-1)}\| \cdot \begin{Vmatrix} \overline{\boldsymbol{\chi}} \\ \boldsymbol{\theta} \end{Vmatrix}, \tag{1.68}$$

unde

$$(\boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Xi}^{(-1)}\boldsymbol{\theta} = \overline{\boldsymbol{\chi}}^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\Xi}^{\mathrm{T}})\,(\boldsymbol{\Xi}\,\boldsymbol{\Xi}^{\mathrm{T}})^{-1}\,\boldsymbol{\theta} = 0,$$

deoarece $\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\Xi}^{T} = 0$.

Conținutul amestecului în fiecare moment se determină prin vectorii $\overline{\boldsymbol{\chi}}$ și $\boldsymbol{\theta}$, astfel că vectorii $\boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\chi}$ și $\boldsymbol{\Xi}^{(-1)}\boldsymbol{\theta}$ care se obțin la trecerea de la

$\mathbf{C}^0$ la $\mathbf{C}$ sînt ortogonali. Mulțimile acestor vectori formează două subspații ortogonale ale spațiului conținuturilor, adică spațiul vectorilor $\mathbf{C}$, care se obțin cu ajutorul transformării $\| \alpha^T, \Xi^{-1} \|$ din vectorii $\| \overline{\chi}^T, \theta^T \|^T$, care, la rîndul lor, sînt sume ale vectorilor $\overline{\chi}$ și θ (așa-numita sumă directă a acestor vectori). Vectorii χ aparțin așa-numitului subspațiu de reacție, iar θ — subspațiului invarianților.

Rezultatele obținute sînt adevărate și în cazul în care numărul reacțiilor liniar independente este mai mic decît $\mathcal{K}$, adică rangul Q al matricii stoichiometrice este mai mic decît numărul reacțiilor. În acest caz, $\mathcal{K} - Q$ reacții sînt dependente și pot fi reprezentate ca combinații liniare de Q reacții dintre acelea care definesc un minor nenul de ordinul Q al matricii α. Numerele corespunzătoare ale coloanelor acestui minor se referă la substanțele-cheie.

Pentru $\mathcal{K} > Q$, sistemul de $\mathcal{K}$ reacții poate fi înlocuit numai printr-un sistem de reacții independente (Q), schimbînd întrucîtva modul de definire al gradului de consistență pentru reacțiile independente. Într-adevăr, fie l indicele de numerotare a reacțiilor independente ($l = 1, 2,..., Q$) și m — indicele de numerotare a reacțiilor dependente ($m = Q + 1,..., \mathcal{K}$). Coeficienții stoichiometrici α_{mi} ai reacțiilor dependente sînt legați liniar de coeficienții α_{li} ai reacțiilor independente:

$$\alpha_{mi} = \sum_{l=1}^{Q} \lambda_{ml} \alpha_{li} \qquad (l = 1,2,..., Q; \quad m = Q + 1,..., \mathcal{K}).$$

De aceea, pentru variația concentrațiilor în decursul reacțiilor găsim

$$\Delta c_i = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \alpha_{ik}^T \overline{\chi}_k = \sum_{l=1}^{Q} \alpha_{il}^T \overline{\chi}_l + \sum_{m=Q+1}^{\mathcal{K}} \alpha_{im}^T \overline{\chi}_m =$$

$$= \sum_{l=1}^{Q} \left\{ \alpha_{li} \overline{\chi}_l + \sum_{m=Q+1}^{\mathcal{K}} \lambda_{ml} \alpha_{li} \overline{\chi}_m \right\} = \sum_{l=1}^{Q} \alpha_{li} \left\{ \overline{\chi}_l + \sum_{m=Q+1}^{\mathcal{K}} \lambda_{ml} \overline{\chi}_m \right\} = \sum_{l=1}^{Q} \alpha_{li} \xi_l. \quad (1.69)$$

Mărimea

$$\xi_l = \overline{\chi}_l + \sum_{m=Q+1}^{\mathcal{K}} \lambda_{ml} \chi_m \quad (1.70)$$

este gradul de consistență generalizat pentru cea de a l-a reacție independentă, în cazul descrierii celor $\mathcal{K}$ reacții numai prin Q reacții independente. Problema s-a redus la primul caz, în care este valabilă egalitatea $\mathcal{K} = Q$.

Afirmațiile de mai sus conțin în esență formularea și demonstrația următoarelor teoreme.

Teorema 1. *Variația compoziției pentru o mulțime de reacții* $\{\Phi_k\}$ $(k = 1,2,..., \mathcal{K})$ *este determinată complet de variația concentrațiilor*

Δc_i *ale substanțelor-cheie, al căror număr este egal cu rangul Q al matricii stoichiometrice* $\boldsymbol{\alpha}$ (vezi egalitățile (1.59), (1.60), (1.63) și de asemenea § 4, din partea a II-a, cap. 1).

Teorema 2. *Variația conținutului pentru o mulțime de reacții* $\{\Phi_k\}$ $(k = 1,2,..., \mathcal{K})$ *poate fi descrisă complet cu ajutorul submulțimii reacțiilor independente (de bază) cu valori modificate ale gradului de consistență al acestor reacții* (vezi egalitatea (1.70)).

Teorema 3. *Dacă între M substanțe* A_i $(i = 1, 2,..., M)$ *decurg Q reacții independente, atunci există M — Q combinații liniare ale componentelor* θ_l $(l = 1,2,..., M - Q)$, *adică ale concentrațiilor* $c_1, c_2,..., c_M$, *care sînt invarianți, adică nu se schimbă în timp pentru reacțiile din sistemul studiat* (vezi egalitățile (1.64) și (1.65)).

Teorema 4. *Dacă compoziția inițială satisface condiția destul de generală* $\mathbf{C}^0 = \Xi^{(-1)}\Xi\mathbf{C}^0$, *unde matricea* Ξ *este definită prin egalitatea* (1.66), *atunci în oricare alt moment compoziția poate fi exprimată cu ajutorul relației* (1.68), *prin gradul de consistență* $\overline{\chi}_k$ *al reacțiilor independente* $(\mathcal{K} = 1, 2,..., Q)$ *și prin invarianții* $\theta_l(l = 1, 2,..., M - Q)$.

Acestea se completează cu încă o teoremă, pentru care trebuie să introducem următoarea definiție: două mulțimi $\{\Phi_k\}$ și $\{\Phi'_k\}$ $(k = = 1, 2,..., Q)$ de reacții independente sînt echivalente dacă există o transformare nesingulară, printr-o matrice $\boldsymbol{\gamma}$, astfel ca

$$\boldsymbol{\alpha}_l'^{\mathrm{T}} = \sum_{k=1}^{Q} \gamma_{lk}\boldsymbol{\alpha}_k^{\mathrm{T}}, \tag{1.71}$$

unde γ_{lk} sînt elementele matricii $\boldsymbol{\gamma}$, iar $\boldsymbol{\alpha}_k^{\mathrm{T}}$ și $\boldsymbol{\alpha}_l'^{\mathrm{T}}$ sînt vectorii-linie ai reacțiilor Φ_k și Φ'_l în matricile stoichiometrice corespunzătoare $\boldsymbol{\alpha}$ și $\boldsymbol{\alpha}'$.

Teorema 5. *Variația conținutului unui sistem în decursul unei mulțimi* $\{\Phi_k\}$ $(k = 1, 2,..., Q)$ *de reacții independente poate fi descrisă cu ajutorul oricărei alte mulțimi* $\{\Phi'_k\}$ $(k = 1, 2,..., Q)$ *de reacții independente, echivalentă cu prima.*

Demonstrație. Din (1.71) rezultă că $\boldsymbol{\alpha}' = \boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{\alpha}$. Folosindu-ne de relația (1.59) pentru $\Delta\mathbf{C}$, avem

$$\boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}} = \Delta\mathbf{C} = \boldsymbol{\alpha}'^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}' = \boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}' = \boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}'),$$

unde $\overline{\boldsymbol{\chi}}'$ și $\overline{\boldsymbol{\chi}}$ sînt vectorii corespunzători ai gradelor de consistență ale reacțiilor, astfel că*

$$\overline{\boldsymbol{\chi}} = \boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}'$$

* Folosind reprezentarea $\boldsymbol{\alpha} = \| \boldsymbol{\alpha}_1, \boldsymbol{\alpha}_2 \|$ cu matricea nesingulară $\boldsymbol{\alpha}_l$, valabilă în condițiile teoremei, găsim $\boldsymbol{\alpha}_1^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}} = \boldsymbol{\alpha}_1^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}')$, astfel că $\overline{\boldsymbol{\chi}} = \boldsymbol{\gamma}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\chi}}'$.(*N.A.*)

sau

$$\overline{\chi}' = (\gamma^{T})^{-1}\overline{\chi}. \qquad (1.72)$$

Vectorul $\overline{\chi}'$ dă setul de grade de consistență ale reacțiilor și este echivalent cu $\overline{\chi}$, astfel că poate fi folosit pentru descrierea mulțimii de reacții independente din sistem.

BIBLIOGRAFIE

Generală

1. PISARENKO B.N., POGORELOV A.G., *Planirovanie kineticeskih isledovanii*, Nauka, Moscova, 1969.
2. TATEVSKI V.M., *Klassiceskaia teoriia stroeniia molekul i kvantovaia mehanika*, Himiia, Moscova, 1973.
3. ARIS R., *Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions*, Arch. Ratinal Analysis Mech. Anal., 19 (1), 81—98 (1965).
4. ARIS R., *Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions* II, Some Addenda, Arch. Rational Mech. Anal., 27, 356—364, 1968.
5. ARIS R., MAH R.H.S., *Independence of Chemical Reactions*, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2 (2), 90—94 (1963).
6. JOUGUET E., *Observations sur les principes et les théorèmes généraux de la statique chimique*, J. de l'Ecole Poly., II, Ser. 21, 61—180 (1921).
7. JOUGUET E., *Sur les lois de la dynamique chimique relatives aux sens des réactions irréversibles*, J. de l'Ecole Poly., II, Ser. 21, 181—194 (1921).
8. SELLERS P.H., *Algebraic Complexes Applied to Chemistry*, Proc. Nat. Acad. Sci., 55, (4), 693—698 (1966).
9. SELLERS P.H., *Algebraic Complexes wich Characterize Chemical Networks*, SIAM J. Appl. Math., 15, (1), 13 (1967).

Specială

10. BUJDAN IA. M., TIMOȘENKO V.L., *Ob opisanii i gheometriceskoi interpretații himiceskih prevrașcenii*, Izv. SO A.N. S.S.S.R., ser. him. nauk, 7, vol. 2, 3—15, 1966.
11. DE GROOT S.R., *Termodinamica neobratimîh protessov*, Gostehizdat, 1956.
12. LUZANOV A.V., *Kriterii lineinoi nezavisimosti uravnenii himiceskih reacții*, J. fiz. himii, 40 (5), 1136—1140 (1966).
13. WAY J., PETER C., *Kataliz, polifunkționalnîie katalizatorî i slojnîe reakții*, Mir. Moscova, 1965.
14. ARIS R., *The Fundamental Arbitrariness in Stoichiometry*, Chem. Ing. Sci., 18 (8), 554—555 (1963).

15. ARIS R., *Mathematical Aspects of Chemical Reactions*, Ind. Eng. Chem., **61** (6) 17–29 (1969).
16. BRINKLEY S.R., Jr., *Note on the Conditions of Equilibrium for Systems of Many Constituents*, J. Chem. Phys., **14**, 563–565 (1946).
17. BOWEN R.M., *On the Stoichiometry of Chemically Reacting Materials*, Arch. Rational Mech. Anal., **29** (2), 114–124 (1968).
18. BRÖTZ W., *Grundriss der chemischen Reactionstechnik*, Verlag Chemie, Weinheim, 1958.
19. CHRISTIANSEN J.A., *The Elucidation of Reaction Mechanisms by the Method of Intermediates in Quasi-Stationary Concentrations* Advan. Catalysis, *5*, 311–353, Acad. Press Inc., New York, N.Y., (1953).
20. GRÜTTER W.F., MESSIKOMMER B.H., *Systematische Ausbeuteberechnung für isotherme Reaktoren im Fall zusammengesetzer Reaktionen*, Chem. Eng. Sci., **14** (4), 231–239 (1961).
21. HANSON D.T., *Stoichiometry by Matrix Techniques.*, Chem. Eng., 123–126 (1971).
22. HOOYMAN G.J., *On Thermodynamic Coupling of Chemical Reactions*, Proc. Nat. Acad. Sci., **47** (8), 1169–1173 (1961).
23. PINGS C.J., *A Proposal for a Normalized Stoichiometry*, Chem. Eng. Sci., **17** (17), 573–574 (1962).

Capitolul 2

ECHILIBRE CHIMICE

Metodele algebrice se folosesc pe larg în chimia fizică, la formularea și rezolvarea unor probleme de determinare a compoziției amestecurilor în echilibru. Aceasta se justifică prin aceea că, pentru un amestec în echilibru, compoziția este în final o funcție de stoichiometria reacțiilor care au loc sau care sînt permise în sistem. Pe de altă parte, funcția indicată este supusă cerinței ca unul dintre potențialele termodinamice să atingă valoarea experimentală. La rîndul său, problema experimentală poate fi redusă în fiecare etapă a rezolvării sale la o problemă de algebră liniară.

Expunerea din acest capitol va fi construită anume în acest cadru. La început vom examina problemele generale ale termodinamicii echilibrelor, ale stoichiometriei părților componente ale amestecurilor, ecuațiile bilanțului de materie, iar apoi vom trece la o formulare mult mai detaliată a problemei echilibrului chimic și a metodelor de rezolvare a acesteia, punînd accentul pe acelea care folosesc procedee ale algebrei liniare.

Observăm că cercetarea unor sisteme complicate în echilibru, conținînd un număr mare de combinații chimice diferite, a căpătat o largă răspîndire în ultimul deceniu, atît în tehnică, cît și în cercetarea științifică. Astfel, procesele chimice la temperaturi înalte duc de obicei la stări de echilibru, care se caracterizează prin prezența cîtorva faze și cu o componență complicată a fazei gazoase, fapt legat de o puternică disociere a produșilor, care la temperaturi obișnuite sînt stabili. Procesele chimice în soluții, în special formarea diferitelor combinații complexe în soluții, duc de asemenea la compoziții de echilibru foarte complicate, al căror calcul are o mare importanță în multe probleme de chimie fizică și de chimie analitică. Necesitățile practicii au dus la o prelucrare intensivă a metodelor de calcul, dintre care o parte vor fi examinate în acest capitol. Ne vom limita la studiul echilibrelor în sisteme închise, adică în sisteme care nu schimbă substanță cu mediul înconjurător. În esență, prin aceleași metode se efectuează analiza unor sisteme parțial

închise, în care este constant conţinutul a cel puţin unui element chimic. De exemplu, dacă nu este necesar să se cunoască componenţa cantitativă a fazei condensate, atunci, în condiţii determinate, faza gazoasă poate fi considerată drept un sistem parţial închis dacă conţinutul a cel puţin unui element din faza gazoasă este constant, adică nu depinde de condiţiile exterioare.

Printre amestecurile în echilibru cel mai frecvent se întîlnesc cele formate dintr-o fază gazoasă (sau lichidă) cu multe componente şi cîteva faze condensate (de exemplu, solide) formate din substanţe individuale. Aceste substanţe individuale nu dau soluţii între ele şi nici cu substanţele din faza gazoasă (lichidă). Dacă ne limităm la studiul unor astfel de sisteme, ajungem numai la simplificarea sistemului de ecuaţii şi inegalităţi care determină componenţa de echilibru, fără a introduce deosebiri principiale. Nu vom discuta în mod special această situaţie, deoarece din expunerea succesivă a fiecărui caz va fi clar despre care situaţie specială se discută.

Vom vorbi apoi despre fazele gazoase cu multe componente, deşi prin aceasta se pot subînţelege la fel de bine şi fazele lichide, de exemplu la studiul reacţiilor de formare a complecşilor în soluţii, în lipsa fazelor gazoase.

1. Funcţiile termodinamice şi constantele de echilibru chimic

Orice sistem chimic se caracterizează prin cîteva funcţii de stare care se numesc potenţiale termodinamice. Prin definiţie, aceste funcţii nu depind de modul sau de procesele prin care sistemul ajunge în starea respectivă. Ele tind spre un extremum dacă procesele din sistem au loc în anumite condiţii, în care modificările potenţialelor termodinamice constituie criterii pentru determinarea sensului în care decurge procesul. Stărilor de echilibru ale sistemului le corespund valori extreme ale potenţialelor.

De obicei, se folosesc drept potenţiale termodinamice următoarele mărimi:

a) energia internă $U(S, V)$;

b) entalpia $H(S, P)$;

c) energia liberă $F(T, V)$, potenţialul izochor-izoterm sau potenţialul izochor;

d) potenţialul termodinamic $G(T, P)$, potenţialul izobar-izoterm sau potenţialul izobar.

Aici S este entropia, T — temperatura, V — volumul şi P — presiunea.

În procesele de neechilibru toate aceste funcții descresc, cu condiția ca în decursul procesului variabilele să-și păstreze valoarea

pentru $U - S$ și V; pentru $F - T$ și V;

pentru $H - S$ și P; pentru $G - T$ și P.

La echilibru, aceste potențiale ating valoarea lor minimă.

Orice proprietate termodinamică se poate exprima într-o formă explicită prin oricare din aceste funcții și prin derivatele lor în raport cu variabilele corespunzătoare.

Să examinăm mai detaliat condițiile de echilibru chimic, folosind pentru caracterizarea sistemului potențialul izobar G.

Presupunem că în sistem are loc reacția

$$\sum_i \alpha_{ki} A_i = 0, \tag{2.1}$$

unde coeficienții α_{ki} sînt luați cu semn pozitiv pentru produșii de reacție și cu semn negativ pentru substanțele inițiale sau reactanți, adică pentru substanțele care dispar în timpul reacției. Notăm cu dn_i variația maselor componentelor reacției, exprimată în moli. Atunci, evident (vezi § 5 din capitolul precedent),

$$\frac{dn_1}{\alpha_{k1}} = \frac{dn_2}{\alpha_{k2}} = \ldots\ldots = \frac{dn_i}{\alpha_{ki}} = \ldots = d\chi_k, \tag{2.2}$$

unde χ_k este variabila chimică a reacției date. Presupunem că în sistem au loc Q reacții independente. În acest caz, potențialul izobar G este funcție de P, T și χ_k $(k = 1, 2, \ldots, Q)$:

$$G = G(P,\ T;\ \chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_Q), \tag{2.3}$$

iar

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi_k}\right)_{P,T} = \sum_i \alpha_{ki} \mu_i \quad (k = 1, 2, \ldots, Q), \tag{2.4}$$

unde μ_i este potențialul chimic al reactantului i. În starea de echilibru G atinge un minim, astfel că

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi_k}\right)_{P,T} = \sum_i \alpha_{ki} \mu_i = 0 \quad (k = 1,\ 2, \ldots, Q). \tag{2.5}$$

Egalitatea (2.5) este o condiție necesară pentru starea de echilibru chimic.

Pentru amestecurile gazoase

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i. \tag{2.6}$$

unde $\mu_i^0(T)$ este potențialul chimic al reactantului i în cazul unei presiuni parțiale de 1 atm și la temperatura T; f_i este volatilitatea reactantului i, egală, pentru un amestec de gaze ideale, cu presiunea parțială a acestuia, iar R este constanta gazelor.

Ținînd seama de (2.6), egalitatea (2.4) poate fi transformată în forma

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi_k}\right)_{P,T} = \sum_i \alpha_{ki}[\mu_i^0(T) + RT \ln f_i] \qquad (k = 1, 2, \ldots, Q), \tag{2.7}$$

astfel că la echilibru

$$\sum_i \alpha_{ki} \ln f_i = -\frac{\sum_i \alpha_{ki}\mu_i^0(T)}{RT} = \ln K_{f,k}(T), \tag{2.8}$$

unde $K_{f,k}(T)$ este constanta de echilibru chimic, care depinde numai de temperatura T. Ecuația (2.8) nu este altceva decît legea acțiunii maselor:

$$K_{f,k}(T) = \prod_{i=1}^{M} f_i^{\alpha_{ki}}. \tag{2.9}$$

Pentru echilibre chimice omogene în fază gazoasă se păstrează condițiile (2.5) și (2.9), dar volatilitățile f_i se înlocuiesc cu activitățile a_i (sau cu fracțiile lor molare în cazul unei soluții ideale). Condițiile (2.5) și (2.9) rămîn valabile pentru echilibre chimice eterogene, dacă pentru componentele fazei gazoase se iau mărimile f_i, iar pentru componentele fazelor lichidă și solidă, mărimile a_i. La echilibru, potențialele chimice $\mu_i^{(r)}$ ale unei componente (indicele i) în toate fazele (indicele r) sînt egale:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \ldots = \mu_i^{(r)} = \ldots = \mu_i^{(p)} \quad (p \text{ — numărul fazelor}),$$

iar expresia (2.6) poate fi scrisă pentru o fază oarecare. Uneori este util din punct de vedere practic să se folosească expresiile (2.6) scrise pentru fiecare componentă (i) în faza respectivă (r_i). O fază este „reprezentativă" pentru o componentă, iar pentru alte componente se pot alege alte faze „reprezentative".

2. Stoichiometria de echilibru

În capitolul precedent s-a arătat că fiecărei substanțe A_i ($i = 1, 2, \ldots, M$) a unui sistem i se poate atribui un vector din spațiul liniar $\mathfrak{R}_m$. De exemplu, putem alege drept astfel de vectori vectorii-linie β_i^T

ai matricii atomice β, al cărei rang este m. În acest caz spațiul $\mathcal{R}_m$ este format din combinații liniare de m vectori-linie liniar independenți, care alcătuiesc baza, astfel că pentru orice $\beta_i^T \in \mathcal{R}_m$ este adevărată egalitatea

$$\beta_i^T = \sum_{j=1}^{m} b_{ij} \beta_j^T. \tag{2.10}$$

Vectorul **A** al componentelor moleculare A_i are forma

$$\mathbf{A} = \left\| \begin{matrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_M \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} \beta_1^T \\ \beta_2^T \\ \vdots \\ \beta_M^T \end{matrix} \right\| \cdot \mathbf{B} = \left\| \begin{matrix} \beta_1^T \mathbf{B} \\ \beta_2^T \mathbf{B} \\ \vdots \\ \beta_M^T \mathbf{B} \end{matrix} \right\|,$$

unde **B** este vectorul componentelor atomice. Conform egalității (1.11), vectorul **B** poate fi construit întotdeauna din componente atomice independente.

Așa cum am văzut în capitolul 1, fiecare vector β_i^T reflectă numai relațiile dintre numărul atomilor diferitelor elemente chimice dintr-o moleculă și nu factori ca starea fazei sau starea de agregare, izomeria etc. În studiul echilibrelor trebuie însă luați în evidență și astfel de factori. Deocamdată vom vorbi numai despre considerarea diferitelor stări ale fazelor, problemele de izomerie fiind examinate detaliat în partea a III-a, cap. 2.

Să atribuim unei substanțe A_i, în fiecare fază, un element $A_i(r)$ al vectorului componentelor moleculare ale matricii **A** și o linie $\beta_i^T(r)$ din matricea atomică β, unde indicele r indică numărul fazei. Pentru una și aceeași substanță în diferite faze, liniile matricii atomice coincid prin elementele lor, deși se deosebesc ca poziție în β. De exemplu, dacă substanța A_1 există în fază gazoasă și lichidă, $A_1(g)$ și $A_1(l)$, vectorul componentelor moleculare va avea forma

$$\mathbf{A}_1 = \left\| \begin{matrix} A_1(g) \\ A_1(l) \end{matrix} \right\|.$$

La reprezentarea lui $A_1(g)$ și $A_1(l)$ prin elementele matricii atomice, aceste două linii trebuie să fie asemănătoare, $\beta_1^T(g) = \beta_1^T(l)$. Trecerii lui A_1 de la o fază la alta îi corespunde vectorul reacției

$$\Phi = \| 1 \; -1 \| \equiv (1, \; -1),$$

adică un vector din spațiul reacțiilor peste setul dat de componente moleculare.

Putem astfel construi o matrice atomică care să țină seama de prezența cîtorva faze, prin introducerea unei convenții suplimentare cu privire la faza căreia îi corespunde în β o linie sau alta; putem scrie,

de exemplu, la început liniile care corespund fazei 1, apoi cele care corespund fazei 2 ş.a.m.d.

La calculul echilibrelor se presupune, aşa cum am mai spus, că nu există transfer de masă între sistem şi mediul exterior şi că componenţa atomică a sistemului se conservă. Presupunem că în momentul iniţial (înainte de atingerea echilibrului) sistemul conţine $n^0_{A_i}$ molecule de substanţă A_i (ţinînd seama de starea sistemului). Numărul de atomi-gram n_{B_l} din fiecare componentă atomică este dat atunci de relaţia

$$n_{B_l} = \sum_{i=1}^{M} \beta_{il} n^0_{A_i} \quad (l = 1,2,\ldots, m)$$

presupunînd că mărimile B_l sînt independente. Dacă n_{B_l} $(l = 1,2,\ldots, m)$ şi $n^0_{A_i}$ $(i = 1,2,\ldots, M)$ se scriu sub formă de vectori-coloană, $\mathbf{n}_B$ şi $\mathbf{n}^0_A$, obţinem următoarea relaţie

$$\mathbf{n}_B = \beta^T \mathbf{n}^0_A. \tag{2.11}$$

De exemplu, fie C_4H_{10} în fazele gazoasă şi lichidă. Scriem vectorii componentelor atomice şi moleculare:

$$\mathbf{B} = \begin{Vmatrix} H \\ C \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{Vmatrix} C_4H_{10}(g) \\ C_4H_{10}(l) \end{Vmatrix},$$

unde prin H şi C se înţeleg vectorii-linie de bază (1, 0) şi (0, 1), iar prin C_4H_{10} (g) şi C_4H_{10} (l), vectorii-linie (10, 4) şi (10, 4), care coincid prin coordonatele lor atomice, dar se deosebesc prin locul lor în **A**. Matricea atomică are forma

$$\beta = \begin{Vmatrix} 10 & 4 \\ 10 & 4 \end{Vmatrix},$$

astfel că, dacă n_1 şi n_2 sînt numărul de moli de C_4H_{10} în faza lichidă şi, respectiv, gazoasă,

$$\mathbf{n}_B = \begin{Vmatrix} n_H \\ n_C \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 10 & 10 \\ 4 & 4 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} n_1 \\ n_2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 10n_1 + 10n_2 \\ 4n_1 + 4n_2 \end{Vmatrix}.$$

În decursul reacţiei mărimile n_{A_i} se modifică, dar mărimile n_{B_l} nu trebuie să se modifice ca urmare a principiului enunţat. Introducînd pentru compoziţia de echilibru vectorul $\mathbf{n}_A$ al numerelor de moli n_{A_i} ale componentelor moleculare A_i, ajungem la rezultatul că, la echilibru,

$$\sum_i \beta_{il} n_{A_i} = n_{B_l} = \sum_i \beta_{il} n^0_{A_i},$$

sau

$$\beta^T \mathbf{n}_A - \beta^T \mathbf{n}_A^0 = 0, \tag{2.12}$$

ceea ce este expresia matematică a principiului de conservare a materiei pentru sistemele termodinamice examinate. La obţinerea relaţiilor (2.12) s-a presupus că componentele atomice sînt independente. Dacă mărimile $n_{A_i}^0$ sînt date, atunci (2.12) dă m ecuaţii independente pentru mărimile $\mathbf{n}_{A_i}$.

Această ecuaţie matricială poate fi scrisă şi astfel. Atribuim substanţelor independente A_i indici de la 1 la m, iar celor dependente de la $m+1$ la M, şi scriem matricea atomică sub forma

$$\beta = \begin{Vmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{Vmatrix}, \tag{2.13}$$

unde β_1 este o matrice pătrată nesingulară de ordin m, iar β_2 o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $(M-m) \times m$, care nu este altceva decît matricea atomică a substanţelor dependente (a componentelor moleculare). Deoarece substanţele A_{m+t} $(t = 1, \ldots, M-m)$ sînt dependente,

$$A_{m+t} = \sum_{j=1}^{m} \nu_{tj} A_j. \tag{2.14}$$

Trecînd iar la componente atomice,

$$\sum_{l=1}^{m} \beta_{m+t,l} B_l = \sum_{j=1}^{m} \sum_{l=1}^{m} \nu_{tj} \beta_{jl} B_l,$$

şi amintindu-ne că B_l sînt mărimi independente, obţinem

$$\beta_{m+t,l} = \sum_{j} \nu_{tj} \beta_{jl},$$

adică

$$\beta_2 = \nu \beta_1. \tag{2.15}$$

Aici ν este o matrice de dimensiuni $(M-m) \times m$, cu elementele ν_{tj}. Dacă se transcriu egalităţile (2.14) sub forma

$$-\nu \mathbf{A}_I + \mathbf{E}_{M-m} \mathbf{A}_D = 0,$$

unde $\mathbf{A}_I$ şi $\mathbf{A}_D$ sînt vectori ai componentelor moleculare independente şi dependente, atunci evident că matricea

$$\alpha = \| -\nu, \mathbf{E}_{M-m} \| \tag{2.16}$$

nu este altceva decît matricea stoichiometrică cu o dispunere specială a liniilor şi coloanelor, comodă pentru exprimarea componentelor de-

pendente prin componentele independente. Astfel, relația (2.15) trece în relația cunoscută $\alpha\beta = 0$. Observăm că toate transformările s-ar fi putut efectua folosind relațiile de mai sus. Să ne întoarcem acum la relația (2.12). Deoarece, conform (2.15),

$$\beta^T = \| \beta_I^T \beta_2^T \| = \| \beta_I^T \beta_I^T \nu^T \|,$$

avem

$$\beta_I^T (\mathbf{n}_{A_I} + \nu^T \mathbf{n}_{A_D}) - \beta_I^T (\mathbf{n}^0_{A_I} + \nu^T \mathbf{n}^0_{A_D}) = 0.$$

Aici indicii D și I indică vectorii componentelor dependente și independente. Matricea β_1 este prin convenție nesingulară. De aceea, înmulțind la stînga ultima egalitate cu β_I^T, ajungem la relația

$$\mathbf{n}_{A_I} + \nu^T \mathbf{n}_{A_D} = \mathbf{n}^0_{A_I} + \nu^T \mathbf{n}^0_{A_D}, \tag{2.17}$$

care reprezintă un sistem de m ecuații care leagă numărul de moli de substanțe din amestecul aflat la echilibru de numărul de moli din amestecul inițial:

$$n_{A_j} + \sum_{t=1}^{M-m} \nu_{jt} n_{A_{m+t}} = n^0_{A_j} \sum_{t=1}^{M-m} \nu_{jt} n^0_{A_{m+t}} \quad (j = 1,2,\dots, m). \tag{2.18}$$

Indicele j numerotează componentele independente ale amestecului. Ecuațiile de tip (2.17) sau (2.18) se numesc *ecuații ale bilanțului de materie.*

În formula reprezentată mai sus, cele m ecuații ale bilanțului de materie sînt independente. Pentru rezolvarea sistemului

$$\beta^T \mathbf{n}_A = \beta^T \mathbf{n}^0_A$$

s-ar fi putut utiliza direct procedeele descrise în partea întîi, folosite la găsirea soluțiilor unor sisteme subdeterminate (matricea β^T are dimensiunile $m \times M$ și rangul m, unde $m \leqslant M$). De exemplu, scriind soluția normală a acestui sistem, găsim o soluție generală de forma

$$\mathbf{n}_A = \mathbf{P}_\beta \mathbf{n}^0_A + (\mathbf{E} - \mathbf{P}_\beta)\mathbf{Z},$$

$$\mathbf{P}_\beta = \beta(\beta^T\beta)^{-1}\beta^T, \tag{2.19}$$

unde $\mathbf{Z}$ este un vector arbitrar, care poate fi precizat prin relații suplimentare. Incomoditatea modului de scriere al ecuațiilor bilanțului

de materie în forma (2.19) constă cîteodată în aceea că nu toate ecuațiile sînt aici liniar independente.

Partea dreaptă a ecuațiilor (2.18) se scrie deseori în următoarea formă:

$$n^0_{A_j} + \sum_{t=1}^{M-m} \nu_{jt} n^0_{A_{m+t}} = b_{A_j} M^0, \tag{2.20}$$

unde M^0 este numărul de moli din amestecul inițial, calculat pe baza unei formule brute ipotetice oarecare, iar amestecul se consideră ca un sistem cu o singură componentă din substanța avînd această formulă brută; b_{A_j} este partea din componenta A_j în această substanță (amestec). Dacă din amestecul inițial lipsesc componentele dependente, $n^0_{A_{m+t}} = 0$, atunci $b_{A_j} M^0 = n^0_{A_j}$.

În starea de echilibru chimic cantitățile absolute din fiecare componentă sînt neesențiale, important fiind numai raportul lor. Potențialele termodinamice sînt aditive în raport cu masa totală a sistemului dacă se păstrează relațiile dintre substanțele componente. Egalitățile (2.18) dau $m - 1$ relații între cantitățile (sau numerele de moli) ale diferitelor componente din sistemul în echilibru. De asemenea, rezultă și o relație pentru numărul de moli M^0 din amestecul inițial, necesar pentru formarea numerelor de moli corespunzătoare substanțelor din amestecul la echilibru.

Pentru alcătuirea ecuațiilor bilanțului de materie este necesar să scriem matricea $\nu = \| \mathbf{E}_m, \nu^T \|$, cu care înmulțind vectorii $\mathbf{n}_A$ și $\mathbf{n}^0_A$ se obțin părțile stîngă și dreaptă din sistemul (2.17). Ea poate fi alcătuită folosind matricea stoichiometrică α sau direct, scriind ecuațiile care exprimă componentele dependente ale sistemului prin componentele independente. În următorul exemplu vom arăta cum se realizează acest ultim procedeu.

Fie în sistem un gaz multicomponent conținînd M substanțe dintre care m sînt independente și v sînt în faze condensate, fiecare reprezentînd o substanță individuală care se întîlnește și în faza gazoasă. Alegem apoi următoarea numerotare a substanțelor: $1, 2, \ldots, m$ — substanțele independente din faza gazoasă; $m+1$ — substanța condensată de aceeași compoziție ca și substanța 1; $m+2$ — substanța condensată de aceeași compoziție ca și substanța 2 ș.a.m.d. pînă la $m+v$; $m+v+1$,

$m+v+2,\dots,M+v$ — substanțele dependente în fază gazoasă. Matricea $\bar{\nu}$ cu elementele $\bar{\nu}_{ij}$ are atunci următoarea structură:

$$\bar{\nu} = \left\| E_m,\ \nu^T \right\| = \begin{array}{|c|c|c|} \hline & E_\nu & \\ \cline{2-2} E_m & 0 & \nu_1^T \\ \hline \end{array} =$$

$i \backslash j$	$1 \cdot \cdot \cdot \nu\ \ \nu+1 \cdot \cdot \cdot m$	$m+1 \cdot \cdot \cdot m+\nu$	$m+\nu+1 \cdot \cdot \cdot M+\nu$
$1 \cdot \cdot \cdot \nu$	$1 \cdot \cdot \cdot 1$ (diagonală), 0	$1 \cdot \cdot \cdot 1$ (diagonală)	$(\nu_1^T)_{ij}$
$\nu+1 \cdot \cdot \cdot m$	$1 \cdot \cdot \cdot 1$ (diagonală), 0	0	

Aici ν_1^T este o parte a matricii ν^T, ale cărei elemente conțin indicii substanțelor dependente în fază gazoasă $(m+v+1,\dots, M+v)$.

Primele m coloane corespund componentelor (independente), următoarele v coloane corespund reacțiilor de tranziție de fază (vaporizare, sublimare etc.), iar celelalte exprimă componentele dependente prin cele independente și sînt coeficienți ai relațiilor stoichiometrice corespunzătoare. Înmulțind la dreapta această matrice cu vectorul-coloană al numerelor de moli care alcătuiesc sistemul, obținem un vector ale cărui componente formează partea stîngă a ecuațiilor bilanțului de materie (2.18). În afară de ecuațiile bilanțului de materie, la calcularea compoziției de echilibru se impun unele condiții care caracterizează condițiile exterioare, care se numesc condiții de normare. Acestea se definesc prin aceea că la folosirea extremum-ului unuia dintre potențialele termodinamice drept criteriu de atingere a echilibrului, condițiile exterioare corespunzătoare trebuie să fie constante. De exemplu, în cazul folosirii potențialului izobar G, în sistem trebuie să se conserve presiunea totală P:

$$\sum_{i=1}^{M} p_i = P, \qquad (2.21)$$

unde p_i este presiunea parţială a substanţei A_i; în cazul folosirii potenţialului izochor F, trebuie să se conserve volumul total V al sistemului:

$$\sum_{i=1}^{M} v_i = V, \tag{2.22}$$

unde v_i este volumul parţial al substanţei A_i. Amintim că şi într-un caz şi în celălalt calculul se face la temperatură constantă.

Ne oprim pe scurt asupra condiţiilor echilibrelor de fază. După cum s-a arătat, la echilibru potenţialele chimice $\mu_i^{(r)}$ ale fiecărei substanţe i sînt egale în toate fazele ($r = 1,2,..., p$):

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = ... = \mu_i^{(p)}.$$

Dacă la echilibru substanţa i se află în fazele gazoasă şi lichidă, volatilitatea în prima fază este f_i, iar activitatea în cea de a doua este a_i; atunci

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(1)0} + RT \ln f_i, \quad \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(2)0} + RT \ln a_i,$$

astfel că

$$RT \ln f_i = RT \ln a_i + (\mu_i^{(2)0} - \mu_i^{(1)0}),$$

sau

$$f_i = a_i K_{1,2}(T), \tag{2.23}$$

unde

$$K_{1,2}(T) = e^{\frac{\mu_i^{(2)0} - \mu_i^{(1)0}}{RT}}$$

este o funcţie oarecare numai de temperatură, adică tocmai constanta de echilibru. Dacă una din faze, de exemplu cea lichidă, constă dintr-o singură substanţă, astfel că $a_i = 1$, atunci $f_i = K_{1,2}$. Condiţii analoage apar şi la echilibrul gaz-solid, lichid-solid etc.

Deci, condiţiile unui echilibru de fază se reduc la relaţii *liniare* de tip (2.23), care corelează cantităţile de substanţă (în unităţi relative) din faze diferite.

3. Sisteme de ecuaţii pentru calculul compoziţiei de echilibru

Alegerea formei sistemului de ecuaţii care definesc echilibrul în anumite condiţii exterioare nu influenţează rezultatele finale ale calculului. Totuşi, de această alegere depinde în mod esenţial alegerea algo-

ritmului de calcul, simplitatea efectuării acestuia pe calculatoare electronice și viteza de convergență a procedeelor iterative. Vom da cîteva variante ale acestor sisteme folosite în calcule practice.

Sistemele de ecuații pentru calculul compoziției de echilibru se împart în două grupe, după modul de exprimare a acestora. În una din grupe se folosește direct condiția de extremum a potențialului termodinamic, în cealaltă se folosesc expresii care conțin constantele de echilibru. La rezolvarea ecuațiilor din cea de a doua grupă este esențială separarea componentelor independente (a bazei), prin care se exprimă cantitățile tuturor celorlalte componente cu ajutorul constantelor de echilibru. În prima grupă, o astfel de separare nu joacă un rol deosebit; problema se reduce la minimizarea unei forme oarecare, neliniare, în condiții date.

Zeldovici [5] și Hancock și Motzkin [15] au arătat că sistemul de ecuații care definesc echilibrul chimic are întotdeauna o soluție, iar această soluție este *unică* cu condiția ca necunoscutele să fie *nenegative*.

Dăm acum formularea problemei și sistemele de ecuații corespunzătoare.

I. Să se găsească un set de variabile n_{A_i} $(i=1,\ldots, M)$ pentru care potențialul izobar $G(T, P, n_{A_1},\ldots, n_{A_M})$ își atinge minimul la o temperatură T, ceea ce se scrie sub forma

$$\delta G(T, P, n_{A_1},\ldots, n_{A_M})=0,$$

sau

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi_k}\right)_{T,P}=0 \quad (k=1, \ldots, M-m), \tag{2.24}$$

unde $M-m$ este numărul de reacții necunoscute din sistem. Modificarea variabilelor este limitată de următoarele condiții:

a) n_{A_i} este nenegativ:

$$n_{A_i}\geqslant 0 \quad (i=1,2,\ldots, M); \tag{2.25}$$

b) fazele sînt în echilibru:

$$\mu_{A_i}^{(1)}=\mu_{A_i}^{(2)}=\ldots=\mu_{A_i}^{(p)} \quad (p - \text{numărul fazelor}); \tag{2.26}$$

c) componența atomică se conservă (ecuațiile bilanțului de materie):

$$n_{A_j}+\sum_{t=1}^{M-m}\nu_{jt}n_{A_{m+t}}=b_{A_j}M^0 \quad (j=1, 2,\ldots, m); \tag{2.27}$$

d) mărimile sînt normate, de exemplu, sub forma

$$\sum_{i=1}^{M}p_i=P \quad (p_i - \text{presiunea parțială}). \tag{2.28}$$

II. Să se găsească un set de variabile n_{A_i} $(i = 1, 2,..., M)$, pentru care potențialul izochor $F(T, P, n_{A_1},..., n_{A_M})$ își atinge minimul la o temperatură dată T, ceea ce se scrie sub forma

$$\delta F(T, P, n_{A_1},..., n_{A_M}) = 0,$$

sau

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi_k}\right)_{T,V} = 0 \quad (k = 1,..., M-m). \tag{2.29}$$

Modificarea variabilelor este limitată de următoarele condiții:

a) n_{A_i} este nenegativ (2.25);

b) fazele sînt în echilibru (2.26);

c) componența atomică se conservă (2.27); și

d) volumele parțiale sînt normate:

$$\sum_{i=1}^{M} v_i = V. \tag{2.30}$$

III. Să se găsească un set de variabile, de exemplu, volatilitățile componentelor fazei gazoase f_i și activitățile componentelor fazei lichide a_i $(i = 1,..., M)$, care la temperatura T satisfac:

a) legea acțiunii maselor pentru fiecare reacție independentă din sistem,

$$K_{f,k}(T) = \prod_{i=1}^{M} f_i^{\alpha_{ki}}$$

(α_{ki} sînt elementele matricii stoichiometrice);

b) condițiile ca f_i și a_i să fie nenegative;

c) condițiile de echilibru al fazelor, de exemplu sub forma

$$a_i = f_i K_i;$$

d) condiția de conservare a componenței atomice (ecuațiile bilanțului de materie);

e) o condiție de normare de forma (2.28) sau (2.30), în funcție de conservarea presiunii sau, respectiv, a volumului total.

Înainte de a discuta alte formulări ale problemei, să examinăm cîte ecuații și cîte necunoscute conțin sistemele menționate. Pentru precizare, să reluăm problema I.

Numărul de necunoscute este egal cu $M + 1$:

$$n_{A_1}, n_{A_2},..., n_{A_M} \text{ și } M^0.$$

Presupunem că inițial amestecul este omogen. Atunci numărul ecuațiilor (2.24) este $M-m$, al ecuațiilor (2.26) este 0, al ecuațiilor (2.27) este m și al ecuațiilor (2.28) este 1. Numărul total al ecuațiilor

este $(M - m) + 0 + m + 1 = M + 1$, adică egal cu al necunoscutelor. Pentru un sistem eterogen, odată cu apariția fiecărei noi necunoscute (n_{A_i} într-o fază oarecare), apare o ecuație suplimentară a echilibrului de fază, astfel că în final numărul de necunoscute rămîne egal cu numărul ecuațiilor. Rezultatul rămîne același dacă unele necunoscute sînt corelate numai cu o fază, iar altele numai cu cealaltă. În mod cu totul analog se face calculul numărului de necunoscute și a numărului de variabile și pentru formulările II și III.

Deseori se dovedește comod să se folosească nu numărul de moli n_{A_i}, ci fracțiile molare, care dau raportul dintre n_{A_i} și numărul total de moli din amestec sau din faza dată. În particular, dacă este necesar să se cunoască numai componența fazei gazoase, ale cărei componente se presupun a fi gaze ideale, putem folosi legea gazelor ideale,

$$p_i V = n_{A_i} RT, \quad PV = nRT, \quad n = \sum_{i=1}^{M} n_{A_i},$$

astfel că după eliminarea lui V avem

$$p_i = \frac{n_{A_i}}{n} P = x_i P,$$

unde x_i este fracția molară a componentei A_i. Înlocuind aceste egalități ($i = 1, 2, ..., M$) în ecuațiile legii acțiunii maselor, obținem

$$K_{p,k} = P^{\sum_{i=1}^{M} \alpha_{ki}} \prod_{i=1}^{M} x^{\alpha_{ki}}$$

și expresiile pentru celelalte ecuații. Formulările I—III se transpun fără greutate în limbajul unor ecuații care conțin ca necunoscute fracțiile molare.

În multe calcule se preferă folosirea condiției de constanță a volumului sistemului, deoarece în acest caz ecuațiile iau o formă mai simplă. Simplificarea constă în următoarele: dacă temperatura și presiunea inițială sînt T^0 și P^0, iar cele de la echilibru T și P, atunci pentru faza gazoasă se poate scrie, neglijînd variația volumului fazei condensate,

$$P^0 V = \sum_i n^0_{A_i} RT^0 = n^0 RT^0$$

(unde sumarea se face peste componentele fazei gazoase) și

$$p_i V = n_{A_i} RT,$$

astfel că, împărțind a doua ecuație la părțile corespunzătoare ale celei dintîi, obținem

$$p_i = \frac{P^0 T}{n^0 T^0} n_{A_i} = C n_{A_i},$$

unde coeficientul C este determinat *numai* de condițiile inițiale și de temperatura de echilibru T. Ecuațiile legii acțiunii maselor iau forma

$$K_p = C^{\sum\limits_i \alpha_{ki}} \prod_{i=1}^{M} n_{A_i}^{\alpha_{ki}},$$

sistemul de ecuații ale bilanțului de materie păstrîndu-și forma anterioară. Ecuațiile obținute nu conțin presiunea P, de aceea pentru calculul componenței de echilibru la volum constant este suficient să se dea condițiile inițiale și temperatura T. După efectuarea calculului, presiunea în sistem se calculează prin relația $P = \dfrac{nRT}{V}$, unde n este numărul de moli din faza gazoasă.

4. Metode de rezolvare a sistemelor de ecuații ale compoziției de echilibru

Pentru rezolvarea sistemelor de ecuații neliniare se folosesc de obicei diferite metode iterative. Ne vom opri asupra cîtorva dintre acestea, mai precis asupra acelora care folosesc liniarizarea, adică reducerea rezolvării problemei la rezolvarea unui sistem de ecuații liniare (de exemplu în fiecare etapă a iterației).

Facem mai înainte două observații.

1. Potențialul chimic al componentei i a unui amestec de gaze poate fi scris sub forma

$$\mu_i = c_i + RT \ln x_i, \tag{2.31}$$

iar pentru un gaz ideal,

$$c_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P = G_i^0 + RT \ln P,$$

μ_i^0 fiind potențialul izobar al unui mol de substanță i la presiunea de 1 atm. Mărimile G^0 sau G^0/RT se dau în tabele ca funcții de temperatură (vezi de ex. [10] sau [20]) pentru multe substanțe. Pentru gaze, aceste mărimi sînt caracteristici ale fiecărei substanțe. Termenii de forma $RT \ln x_i$ în (2.31) sînt, prin natura lor, de tipul entropiei și sînt condiționați de entropia amestecului. În lipsa termenilor de forma $RT \ln x_i$,

$$G = \sum_i n_{A_i} \mu_i = \sum_i n_{A_i} (c_i + RT \ln x_i), \tag{2.32}$$

potențialul izobar al amestecului ar fi fost o funcție liniară de variabilele compoziției amestecului. Neliniaritatea este legată de apariția în potențialul izobar a unui termen care conține entropia amestecului.

Raționamente analoage sînt valabile evident și pentru o soluție pentru care

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

iar pentru o soluție ideală $a_i = n_{A_i} / \sum_k n_{A_k}$, adică activitatea coincide cu fracția molară.

2. Dacă există două faze, de exemplu gaz și lichid, atunci, conform condițiilor echilibrului de fază,

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)}$$

pentru fiecare substanță care apare în ambele faze. Folosind această relație în expresia pentru potențialul izobar G, se poate scrie pentru fiecare substanță numai potențialul chimic μ_i al unei faze, care apare drept „reprezentant" al acestei substanțe. Acest potențial μ_i se înmulțește totuși cu numărul total de moli ai substanței respective în toate fazele. Într-o astfel de abordare, problema se reduce formal la cazul cînd fiecare substanță apare într-o singură fază *reprezentativă* a acestuia. Cu alte cuvinte, avem un sistem cvasiomogen, în care fiecare substanță (componentă) participă cu potențialul său G^0, specific acesteia în faza sa „reprezentativă", iar termenul condiționat de entropia amestecului se transformă într-o expresie pentru G de forma celei pentru un sistem eterogen.

Cu aceste observații, se pot examina diferitele metode pe exemplul unor sisteme omogene, arătînd numai ce se modifică la trecerea la sisteme eterogene.

A. Metoda minimizării potențialelor termodinamice. Rezolvarea prin metoda aproximării pătratice

Fie un amestec omogen, gazos, constînd din M componente, pentru care potențialul izobar

$$G = \sum_{i=1}^{M} n_i [G_i + RT \ln (n_i/n)], \tag{2.33}$$

unde

$$n = \sum_{i=1}^{M} n_i \tag{2.34}$$

și ecuațiile bilanțului de materie sînt scrise sub forma

$$\sum_{i=1}^{M} a_{ji} n_i = b_j (j = 1,2,\ldots,m;\ b_j = b_{A_j} M^0), \tag{2.35}$$

astfel că $a_{jt} = \delta_{jt}$ cînd $1 \leqslant i \leqslant m$* și $a_{jt} = \nu_{j,m+t}$ pentru $i = m + t > m$.

Sistemul de ecuații ale compoziției de echilibru conține $M + 1$ necunoscute $n_1, n_2, \ldots, n_M, n$. Numărul ecuațiilor este de asemenea egal cu $M + 1$ ($M - m$ ecuații se obțin din condiția de minim (2.33) și $m + 1$ ecuații formează ecuațiile (2.34) și (2.35)). Părțile drepte din (2.35) se calculează în raport cu compoziția inițială dată. Ecuația de normare este (2.34).

Fie $n_1^0, n_2^0, \ldots, n_M^0$, n^0 un set oarecare de valori ale necunoscutelor, care satisfac ecuațiile bilanțului de materie și condiția de normare. Notăm vectorul-coloană alcătuit din aceste valori cu $\mathbf{n}^0$. În mod corespunzător, vectorul-coloană cu coordonatele n_i și n îl notăm cu $\mathbf{n}$. Introducem de asemenea încă un vector $\Delta = \mathbf{n} - \mathbf{n}^0$, cu elementele $\delta_i = n_i - n_i^0$ și $\delta = n - n^0$. Scriem expresia pentru G folosind aceste notații:

$$G(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^{M} (n_i^0 + \delta_i)\,[c_i + RT \ln \{(n_i^0 + \delta_i) / (n^0 + \delta)\}]. \quad (2.36)$$

Dacă δ_i sînt suficient de mici, adică dacă compoziția $\mathbf{n}^0$ este destul de apropiată de cea de echilibru, atunci (2.36) se poate dezvolta într-o serie Taylor după puterile lui δ_i, în jurul „punctului" $\mathbf{n}^0$, limitîndu-ne la termenii pătratici. Notăm această aproximare prin $Q(\mathbf{n})$:

$$Q(\mathbf{n}) = G(\mathbf{n}^0) + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i}\bigg|_{\delta_i = 0} \delta_i + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_k}\bigg|_{\delta_i, \delta_k = 0} \delta_i \delta_k, \quad (2.37)$$

astfel că

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = c_i + RT \ln (n_i/n)$$

și

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2} = RT\left(\frac{1}{n_i} - \frac{1}{n}\right), \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_k} = -RT\,\frac{1}{n} \quad (i \neq k).$$

---

* $\delta_{ij} = 1$ cînd $j = i$ și $\delta_{ji} = 0$ cînd $j \neq i$. (*N.A.*)

Expresia (2.37) se poate aduce atunci la forma

$$Q(\mathbf{n}) = G(\mathbf{n}^0) + \sum_{i=1}^{M} [c_i + RT \ln (n_i^0/n^0)] \, \delta_i + $$
$$+ \frac{RT}{2} \sum_{i=1}^{M} n_i^0 (\delta_i/n_i^0 - \delta/n^0)^2. \qquad (2.39)$$

Pe baza acestui mod de exprimare se poate arăta că $Q(\mathbf{n})$ este funcţie convexă şi trebuie să aibă un punct (unic) de extremum precum şi că se poate găsi un vector Δ pentru care $Q(\mathbf{n})$ atinge minimul.

Este necesar să ne amintim că nu toate variabilele din această funcţie sînt independente, deoarece acestea sînt corelate între ele prin ecuaţiile bilanţului de materie şi prin condiţia de normare. Pentru găsirea extremum-ului funcţiei $Q(\mathbf{n})$ ar fi trebuit să egalăm cu zero derivatele în raport cu variabilele independente, eliminînd variabilele dependente cu ajutorul ecuaţiilor corespunzătoare ale reacţiilor din sistem. Totuşi eleganţa metodei de minimizare constă în aceea că aici nu trebuie aplicate procedee de eliminare, astfel că nu este necesară transcrierea ecuaţiilor reacţiilor din sistem. În fond acestea sînt deja incluse în ecuaţiile bilanţului de materie. Astfel, în loc să găsim extremum-ul condiţionat al lui $Q(\mathbf{n})$ cu ajutorul metodei multiplicatorilor nedeterminaţi ai lui Lagrange (λ_i), putem reduce problema la găsirea unui extremum necondiţionat, cu variabilele independente n_i, n:

$$S(\mathbf{n}) = Q(\mathbf{n}) - \sum_{j=1}^{m} \lambda_j \left(\sum_{i=1}^{M} a_{ji} n_i - b_j \right) - \lambda \left(\sum_{i=1}^{M} n_i - n \right). \qquad (2.40)$$

Din condiţiile $\partial S/\partial n_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots, M)$ şi $\partial S/\partial n = 0$ obţinem un sistem de ecuaţii liniare (amintindu-ne că $\delta_i = n_i - n_i^0$):

$$\frac{RT}{n_i^0} n_i - \frac{RT}{n^0} n - \sum_{j=1}^{m} a_{ji} \lambda_j - \lambda = -c_i - RT \ln (n_i^0/n^0) \qquad (2.41)$$

$$(i = 1, 2, \ldots, M),$$

$$\sum_{i=1}^{M} \left(-\frac{RT}{n^0} \right) n_i + \frac{RT}{n^0} n + \lambda = 0 \qquad (2.42)$$

şi, în afară de aceasta,

$$\sum_{i=1}^{M} a_{ji} n_i = b_j \quad (j = 1, 2, \ldots, m), \qquad (2.43)$$

$$\sum_{i=1}^{M} n_i - n = 0. \qquad (2.44)$$

Am ajuns astfel la un sistem de ecuații liniare cu un număr de necunoscute egal cu $M + 1 + m + 1 = M + m + 2$, în care drept necunoscute apar n_i, n, λ_j și λ; numărul ecuațiilor este egal tot cu $M + m + 2$. Acest sistem poate fi întrucîtva simplificat dacă se exclude necunoscuta λ din (2.41) cu ajutorul relației (2.42):

$$\sum_{k=1}^{M} RT\left(\frac{1}{n_k^0}\,\delta_{ki} - \frac{1}{n^0}\right)n_k - \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\lambda_j = -c_i - RT\ln\left(n_i^0/n^0\right)$$

$$(i = 1, 2, \ldots, M),$$

$$\sum_{k=1}^{M} a_{jk}n_k = b_j\ (j = 1, 2, \ldots, m),$$

$$\sum_{k=1}^{M} n_k - n = 0. \qquad (2.45)$$

Soluția sistemului (2.45) determină „punctul“ de extremum al funcției $Q(\mathbf{n})$. Deoarece $Q(\mathbf{n})$ este numai o aproximare a funcției $G(\mathbf{n})$, soluția obținută nu minimizează în general și funcția $G(\mathbf{n})$. Alegînd-o pe aceasta din urmă drept soluție inițială pentru următoarea etapă a iterației, rezolvăm din nou sistemul (2.45) etc., pînă cînd ajungem la soluția căutată pentru sistemul de ecuații al compoziției de echilibru.

Este necesar să urmărim ca în fiecare etapă să obținem valori n_k nenegative. Pentru aceasta, în locul mărimilor δ_i se examinează de obicei mărimile $\mathcal{H}\delta_i$, unde $\mathcal{H}$ este un parametru ales în fiecare etapă astfel ca să fie îndeplinită condiția ca soluțiile să fie nenegative. Aplicarea acestui procedeu pentru un sistem eterogen, ținînd seama de observația 2 enunțată la începutul acestui paragraf, este destul de evidentă.

B. Metoda minimizării potențialelor termodinamice. Rezolvarea prin programare liniară

Problema examinată la punctul **A** nu este altceva decît o problemă de programare convexă în prezența unor limitări liniare — ecuațiile de normare și ecuațiile bilanțului de materie — și, de asemenea, în condițiile în care necunoscutele sînt nenegative: $n_i \geqslant 0$ $(i = 1, 2, \ldots, M)$, $n \geqslant 0$.

În cazul dezvoltării în serie Taylor folosite, această problemă a fost redusă la o problemă de programare pătratică, în aceleași condiții. Așa cum s-a mai discutat și în partea I, o astfel de problemă poate fi redusă la o problemă de programare liniară.

Totuşi, metoda programării liniare poate fi folosită şi direct pentru găsirea soluţiilor sistemului iniţial de ecuaţii ale compoziţiei de echilibru. Pentru aceasta este suficient să se reprezinte funcţia G sub forma

$$G = \sum_{i=1}^{M} n_i c_i + RT \sum_{i=1}^{M} n_i \ln n_i - RTn \ln n \tag{2.46}$$

şi apoi să se aproximeze fiecare termen de forma $n_i \ln n_i$ sau $n \ln n$ printr-o funcţie liniară pe porţiuni pe intervalul de modificare a variabilelor n_i sau n. Mai departe problema se reduce la o problemă de programare liniară.

Nu ne vom opri asupra acestui procedeu deoarece expunerea de faţă nu are ca scop o descriere amănunţită a diferitelor metode de calcul al compoziţiei de echilibru. Dorim să arătăm totuşi că problema poate fi rezolvată prin astfel de metode şi să schiţăm principiul rezolvării acesteia. Este interesant să remarcăm că procedeul de bază al programării liniare are un avantaj important în cazul în care algoritmul este simplu, şi anume: pentru convergenţa acestuia nu este important cît de apropiate de zero sînt valorile n_i, în timp ce în procedeul A (aproximarea pătratică) această apropiere este esenţială, datorită apariţiei unor mărimi de tip $1/n_i^0$ printre coeficienţii sistemului de ecuaţii liniare.

C. Metoda minimizării potenţialelor termodinamice. Liniarizarea ecuaţiilor

Vom examina din nou un amestec omogen (gazos) cu M componente, avînd potenţialul (2.33) şi fiind supus condiţiilor (2.34) şi (2.35). Minimizarea funcţiei G în aceste condiţii este echivalentă cu găsirea extremum-ului necondiţionat al funcţiei

$$\bar{G} = \sum_{i=1}^{M} n_i \left[c_i + RT \ln (n_i/n) - \sum_{j=1}^{m} \bar{\pi}_j \sum_{i=1}^{M} a_{ji} n_i - b_j \right] - \bar{\pi} \left(\sum_{i=1}^{M} n_i - n \right), \tag{2.47}$$

unde $\bar{\pi}_j$ şi $\bar{\pi}$ sînt multiplicatori nedeterminaţi ai lui Lagrange. Condiţiile de extremum necesare, $\partial \bar{G}/\partial n_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots, M)$ şi $\partial \bar{G}/\partial n = 0$, duc la sistemul de $M + 1$ ecuaţii

$$\ln n_i - \ln n - \sum_{j=1}^{m} a_{ji} \pi_j - \pi = -\frac{c_i}{RT} - 1,$$

$$-\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{M} n_i + \pi = 0, \tag{2.48}$$

unde $\pi_j = \bar{\pi}_j/RT$ și $\pi = \bar{\pi}/RT$. Ținînd seama de (2.34), din ultima ecuație a acestui sistem rezultă egalitatea $\pi = 1$, astfel că mai departe această ecuație poate fi omisă.

Compoziția de echilibru se determină deci din următorul sistem de $M + m + 1$ ecuații

$$\ln n_i - \ln n - \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\pi_j = -\frac{c_i}{RT} \quad (i = 1, 2, \ldots, M),$$

$$\sum_{i=1}^{M} a_{ji} n_i = b_j \quad (j = 1, 2, \ldots, m), \tag{2.49}$$

$$\sum_{i=1}^{M} n_i - n = 0,$$

cu $M + m + 1$ necunoscute n_i, n și π_j.

Acest sistem poate fi liniarizat pe calea obișnuită, prin dezvoltarea funcțiilor $\ln n_i$ și $\ln n$ în serie Taylor în jurul unor valori inițiale n_i^0 și n^0 folosindu-se mai apoi pentru aproximări numai termenii liniari (metoda lui Newton):

$$\ln n_i \approx \ln n_i^0 + \frac{1}{n_i^0}\,\delta_i^{(1)}; \quad \ln n = \ln n^0 + \frac{1}{n^0}\,\delta, \tag{2.50}$$

unde $\delta_i^{(1)} = n_i^{(1)} - n_i^0$; $\delta = n^{(1)} - n^{(0)}$; $n_i^{(1)}$ și $n^{(1)}$ sînt valorile necunoscutelor, care se determină din sistemul de ecuații liniare obținut din (2.49) după înlocuirea în această formulă a expresiilor (2.50) și a lui n_i, n cu $n_i^{(1)}$, $n^{(1)}$. Valorile găsite $n_i^{(1)}$ și $n^{(1)}$ se utilizează ca o nouă aproximare inițială, se află $n_i^{(2)}$, $n^{(2)}$ ş.a.m.d. pînă se obține rezultatul final (dacă procesul converge pentru problema dată).

Vom folosi liniarizarea și o altă formă a ecuațiilor care se obține din (2.49). Pentru aceasta, introducem variabilele noi

$$x_i = \frac{n_j}{n}, \quad x = \frac{1}{n} \tag{2.51}$$

și trecem de la exprimarea logaritmică la cea exponențială:

$$x_i = \exp\left(-\frac{c_i}{RT} + \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\pi_j\right) \quad (i = 1, 2, \ldots, M),$$

$$\sum_{i=1}^{M} a_{ji} x_i - b_j x = 0 \qquad (j = 1,2,\ldots,m), \tag{2.52}$$

$$\sum_{i=1}^{M} x_i = 1.$$

Presupunem că sînt cunoscute niște valori π_j^0, astfel că $\pi_j = \pi_j^0 + \Delta_j$. Introducînd aceste expresii ale lui π_j în primul sistem de M ecuații (2.52), obținem

$$x_i = x_i^0 \exp\left(\sum_{j=1}^{m} a_{ji}\Delta_j\right), \tag{2.53}$$

unde

$$x_i^0 = \exp\left(-\frac{c_i}{RT} + \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\pi_j^0\right). \tag{2.54}$$

Dacă înlocuim x_i cu expresia (2.53) în cele $m + 1$ ecuații (2.52) rămase,

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{i=1}^{M} a_{ji}x_i^0 \exp\left(\sum_{l=1}^{m} a_{li}\Delta_l\right) - b_j x = 0 \\ &\sum_{i=1}^{M} x_i^0 \exp\left(\sum_{l=1}^{m} a_{li}\Delta_l\right) = 1 \end{aligned}\right\}, \tag{2.55}$$

nu este greu să observăm că acest sistem de $m + 1$ ecuații conține $m + 1$ necunoscute: Δ_l și x. În cazul unor mărimi Δ_l mici, fiecare exponent se poate dezvolta în serie și se păstrează numai termenii liniari. În acest caz, ajungem la sistemul de ecuații *liniare* în raport cu Δ_l și x:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{l=1}^{m} A_{jl}\Delta_l - b_j x = B_j, \\ &\sum_{l=1}^{m} A_{0l}\Delta_l = B_0 \end{aligned}\right\}, \tag{2.56}$$

unde

$$A_{jl} = \sum_{i=1}^{M} a_{ji}x_i^0 a_{li}, \quad A_{0l} = \sum_{i=1}^{M} a_{li}x_i^0,$$

$$B_j = -\sum_{i=1}^{M} a_{ji}x_i^0, \quad B_0 = -\sum_{i=1}^{M} x_i^0.$$

Rezolvînd sistemul (2.56), găsim pe $\Delta_l^{(1)}$ și $x^{(1)}$, după care calculăm pe $\pi_l^{(1)} = \pi^{(0)} + \Delta_l^{(1)}$, introducem aceste mărimi în (2.54), găsim pe $x_i^{(1)}$ ş.a.m.d.

D. Metoda constantelor de echilibru. Liniarizarea ecuațiilor

Trecem acum la a doua grupă de metode, în care drept ecuații care definesc echilibrul se folosesc ecuațiile care exprimă legea acțiunii maselor. Din motive de simplitate, considerăm un amestec gazos omogen, presupunînd că acesta este un amestec de gaze ideale (în paragraful următor se va da un exemplu de sistem eterogen). Ecuațiile care exprimă legea acțiunii maselor au forma (vezi § 3)

$$K_q = \left(\frac{P}{n}\right)^{\sum_{i=1}^{M} \alpha_{qi}} \prod_{i=1}^{M} n_i^{\alpha_{qi}} \quad (q = 1, 2, \ldots, M - m), \tag{2.57}$$

unde P este presiunea totală din sistem, iar α_{ji} sînt elementele matricii stoichiometrice $\boldsymbol{\alpha}$ a celor $M - m$ reacții independente din sistem.

În practică, acest sistem de ecuații se scrie sub o altă formă, alegînd reacții independente de forma (2.14)

$$A_i - \sum_{j=1}^{m} \nu_{ij} A_j = 0 \quad (i = m + 1, \ldots, M) \tag{2.58}$$

și rezolvînd ecuațiile (2.57) în raport cu n_i:

$$n_i = K_i' \left(\frac{P}{n}\right)^{\sum_{j=1}^{m} \nu_{ij} - 1} \prod_{j=1}^{m} n_j^{\nu_{ij}}, \tag{2.59}$$

unde $K_i' = K_i^{-1}$. Vom omite semnul „prim" al lui K_i' din aceste ecuații. Din acest mod de exprimare se vede că drept variabile este mai comod să luăm $x_i = n_i/n$ și $x_j = n_j/n$.

Sistemul de ecuații care determină echilibrul chimic se scrie acum sub forma:

$$x_i = K_i P^{\sum_{j=1}^{m} \nu_{ij} - 1} \prod_{j=1}^{m} x_j^{\nu_{ij}} \quad (i = m + 1, \ldots, M), \tag{2.60}$$

$$\sum_{i=m+1}^{M} \nu_{ji} x_i + x_j = b_j x \quad (j = 1, 2, \ldots, m), \tag{2.61}$$

$$\sum_{i=m+1}^{M} x_i + \sum_{j=1}^{m} x_j = 1. \tag{2.62}$$

În aceste ecuații, indicele j se referă la componentele independente, indicele i — la componentele dependente, b_j este prima parte a ecuației (2.18), iar $x = 1/n$.

Etapa următoare constă în liniarizarea ecuațiilor (2.60)—(2.62) prin metoda lui Newton. Dăm o expunere întrucîtva mai detaliată a acestui procedeu, pentru a arăta că metoda lui Newton se aplică și în cazul general al mai multor variabile.

Grupul de $m + 1$ ecuații (2.61)—(2.62) se poate transcrie în cazul nostru astfel:

$$F_j(\mathbf{X}) = x_j - b_j x + \sum_{i=m+1}^{M} \nu_{ji} x_i = 0,$$

$$F_0(\mathbf{X}) = \sum_{j=1}^{m} x_j + \sum_{i=m+1}^{M} x_i - 1 = 0, \tag{2.63}$$

unde $\mathbf{X}$ este colectivitatea variabilelor independente x_j ($j = 1, 2, \ldots, m$), x este colectivitatea variabilelor scrise sub formă de vector, iar x_i sînt funcțiile x_j și x.

Fie $\mathbf{X}^{(l)}$ vectorul cu coordonatele $x_j^{(l)}$, $x^{(l)}$ situate destul de aproape de coordonatele lui $\mathbf{X}$, astfel că

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}^{(l)} + \boldsymbol{\Delta},$$

$$\delta_j = x_j - x_j^{(l)}, \quad \delta = x - x.^{(l)} \tag{2.64}$$

Înlocuim (2.64) în funcțiile $F_j(\mathbf{X})$ și $F_0(\mathbf{X})$ și dacă funcția $F_j(\mathbf{X})$ este diferențiabilă în vecinătatea lui $\mathbf{X}^{(l)}$, o dezvoltăm în serie Taylor după puterile lui $\boldsymbol{\Delta}$, adică, mai exact, după puterile coordonatelor vectorului $\boldsymbol{\Delta}$. Astfel, dacă $\boldsymbol{\Delta}$ este suficient de mic, atunci ne putem limita numai la termeni liniari:

$$F_j(\mathbf{X}^{(l+1)}) = F_j(\mathbf{X}^{(l)}) + F_j'(\mathbf{X}^{(l)})\,\boldsymbol{\Delta}^{(l)} = 0,$$

$$F_0(\mathbf{X}^{(l+1)}) = F_0(\mathbf{X}^{(l)})\,\boldsymbol{\Delta}^{(l)} = 0, \tag{2.65}$$

unde $\mathbf{X}^{(l+1)}$ este soluția ecuațiilor aproximative $F_j = F_0 = 0$ atunci cînd funcțiile de mai sus sînt aproximate prin ecuații liniare cu necunoscutele $\boldsymbol{\Delta}^{(l)}$:

$$\mathbf{X}^{(l+1)} = \mathbf{X}^{(l)} + \boldsymbol{\Delta}^{(l)}.$$

Într-o scriere mai detaliată, (2.65) înseamnă ($x_0 \equiv x$)

$$F_0(x_0, x_1,\dots,x_m) + \sum_{k=0}^{m} \frac{\partial F_0}{\partial x_k}\Bigg|_{\Delta^{(l)}=0} \delta_k^{(l)} = 0,$$

$$F_1(x_0, x_1,\dots,x_m) + \sum_{k=0}^{m} \frac{\partial F_1}{\partial x_k}\Bigg|_{\Delta^{(l)}=0} \delta_k^{(l)} = 0, \tag{2.66}$$

$$\vdots$$

$$F_m(x_0, x_1,\dots,x_m) + \sum_{k=0}^{m} \frac{\partial F_m}{\partial x_k}\Bigg|_{\Delta^{(l)}=0} \delta_k^{(l)} = 0.$$

Pentru ca aceste expresii să fie mai clare, omitem indicele superior al lui $x_0, x_1,\dots,x_m$. Sistemul de $m+1$ ecuații liniare (2.65) cu $m+1$ necunoscute are o soluție unică dacă determinantul format din coeficienții din fața necunoscutelor,

$$a_{jk} = \frac{\partial F_j}{\partial x_k}\Bigg|_{\Delta^{(l)}=0} \quad (j, k = 0, 1,\dots,m),$$

este diferit de zero. Găsim pentru acești coeficienți expresii explicite folosind prima grupă de ecuații din (2.60), adică ecuațiile care exprimă legea acțiunii maselor. Pentru aceasta, scriem de la început că

$$\frac{\partial F_j}{\partial x_k} = \sum_{q=0}^{M} \frac{\partial F_j}{\partial x_q}\frac{\partial x_q}{\partial x_k} \quad (j, k = 0,1,\dots,m),$$

unde x_q este oricare din variabilele dependente sau independente care intră în expresia lui F_q. Astfel,

$$\frac{\partial x_q}{\partial x_k} = \delta_{qk} \quad \text{cînd } q = 0, 1,\dots,m$$

$$(\delta_{qk} = \text{simbolul lui Kronecker})$$

$$\frac{\partial x_q}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(K_q P^{\sum_{j=1}^{m} \nu_{qj} - 1} \prod_{j=1}^{m} x_j^{\nu_{qj}}\right) = \nu_{qk}\frac{x_q}{x_k}$$

pentru $q = m+1,\dots,M$ și $k = 1, 2,\dots,m$, iar

$$\frac{\partial x_q}{\partial x_0} = 0 \quad (q = m+1,\dots,M).$$

În afară de aceasta, din (2.63) avem

a) pentru $q = 0$

$$\frac{\partial F_0}{\partial x_q} = 0, \quad \frac{\partial F_j}{\partial x_q} = -b_j;$$

b) pentru $q = 1, 2, \ldots, m$

$$\frac{\partial F_0}{\partial x_q} = 1, \quad \frac{\partial F_j}{\partial x_q} = \delta_{jq};$$

c) pentru $q = m + 1, \ldots, M$

$$\frac{\partial F_0}{\partial x_q} = 1, \quad \frac{\partial F_j}{\partial x_q} = \nu_{jq}.$$

Folosind aceste expresii, găsim în final coeficienții sistemului (2.66):

$$a_{00} = 0; \quad a_{0j} = 1 + \sum_{i=m+1}^{M} \frac{x_i}{x_j} \nu_{ij} \quad (j = 1, 2, \ldots, m),$$

$$a_{j0} = -b_j \quad (j = 1, 2, \ldots, m), \tag{2.67}$$

$$a_{jk} = \delta_{jk} + \sum_{i=m+1}^{M} \frac{x_i}{x_k} \nu_{ji} \nu_{ik} \quad (j, k = 1, 2, \ldots, m),$$

iar sistemul va avea forma

$$\mathbf{A}\Delta^{(l)} + \mathbf{F}(\mathbf{X}^{(l)}) = 0, \tag{2.68}$$

unde $\mathbf{F}(\mathbf{X}^{(l)})$ este un vector cu coordonatele $F_0(X^{(l)}), F_1(X^{(l)}), \ldots, X_m(F^{(l)})$.

În practică este mai comod să se treacă de la acest sistem la un sistem în care necunoscutele $\delta_j^{(l)}$ sînt înlocuite cu $\varepsilon_j^{(l)} = \delta_j^{(l)}/x_j^{(l)}$, iar vectorul $\Delta^{(l)}$ cu vectorul $\varepsilon^{(l)}$. Sistemul (2.68) trece în

$$\mathbf{B}^{(l)}\varepsilon^{(l)} + \mathbf{F}^{(l)} = 0, \tag{2.69}$$

unde elementele $\mathbf{B}^{(l)}$ sînt definite în conformitate cu (2.67) prin egalitățile

$$b_{00}^{(l)} = x_0^{(l)},$$

$$b_{0j}^{(l)} = x_j^{(l)} + \sum_{i=m+1}^{M} x_i^{(l)} \nu_{ij} \quad (j = 1, 2, \ldots, m),$$

$$b_{j0}^{(l)} = -b_j x_0^{(l)}, \tag{2.70}$$

$$b_{jk}^{(l)} = x_k^{(l)} + \sum_{i=m+1}^{M} x_i^{(l)} \nu_{ji} \nu_{ik} \quad (j, k = 1, 2, \ldots, m).$$

Prin rezolvarea sistemului (2.69) se găsește $\varepsilon^{(l)}$, apoi $\Delta^{(l)}$ și, în sfîrșit, $\mathbf{X}^{(l+1)} = \mathbf{X}^{(l)} + \Delta^{(l)}$. Înlocuind coordonatele $\mathbf{X}^{(l+1)}$ în egalitățile (2.70) se găsesc matricea $\mathbf{B}^{(l+1)}$, vectorul $\varepsilon^{(l+1)}$ ș.a.m.d. Dacă procedeul converge, ca rezultat se obține soluția căutată. Nu vom analiza în ce condiții se poate aplica metoda lui Newton acestei probleme, deoarece o astfel de analiză ar ieși din cadrul acestei cărți.

5. Exemplu de formare a ecuațiilor pentru calculul compoziției de echilibru

Să examinăm un exemplu de calcul al compoziției de echilibru într-un sistem format din elementele H, B, O. Fie reactanții B_2O^3, H_2 și O_2 și se cere să se calculeze compoziția amestecului la $T = 2\,000$ K și $P = 1$ atm. Presupunem că cantitatea inițială de B_2O_3 este suficient de mare și amestecul de echilibru al produșilor formează la temperatura dată un sistem bifazic, în care faza condensată constă din $B_2O_3(l)$, iar părțile componente ale fazei gazoase nu formează soluțiii în faza condensată. La $T = 2\,000$ K, în faza gazoasă este posibilă prezența următoarelor componente: B_2O_3, BO_2, B_2O_2, BO, HBO, HBO_2, H_2, O_2, H, O, H_2O, OH.

Pentru determinarea numărului de componente (independente), alcătuim matricea atomică β a componentelor inițiale:

$$\begin{Vmatrix} B_2O_3 \\ H_2 \\ O_2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 2 & 0 & 3 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} B \\ H \\ O \end{Vmatrix}.$$

Rangul matricii atomice β este 3, astfel că numărul componentelor amestecului de echilibru este de asemenea 3.

Fie $B_2O_3(l)$ una din componente și H_2O și OH celelalte două. Se observă ușor că vectorii acestor componente sînt independenți, deoarece matricea lor atomică β' are forma

$$\beta' = \begin{Vmatrix} 2 & 0 & 3 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix}.$$

Este necesar să scriem apoi matricea stoichiometrică α a reacțiilor independente (2.58):

$$A_i - \sum_{j=1}^{m} \nu_{ij} A_j = 0 \quad (i = m+1, \ldots, M)$$

și ecuațiile corespunzătoare legii acțiunii maselor (2.60) ($P = 1$):

$$x_i = \mathcal{K}_i \prod x_j^{\nu_{ij}} \quad (i = m+1, \ldots, M).$$

Nu transcriem toată matricea α, ci numai matricea ν, cu elementele ν_{ij}, incluzînd-o în următorul tabel:

	Substanța	i	j: 1 $B_2O_3(l)$	2 H_2O	3 OH	Nr. moli x_i	K_i
Componente	$B_2O_3(l)$	1	1	0	0	n_1	
	H_2O	2	0	1	0	nx_2	
	OH	3	0	0	1	nx_3	
Componente dependente	$B_2O_3(g)$	4	1	0	0	nx_4	K_4
	B_2O_2	5	1	1	−2	nx_5	K_5
	BO	6	0,5	0,5	−1	nx_6	K_6
	HBO	7	0,5	1,5	−2	nx_7	K_7
	HBO_2	8	0,5	0,5	0	nx_8	K_8 (Matricea ν)
	H_2	9	0	2	−2	nx_9	K_9
	O_2	10	0	−2	4	nx_{10}	K_{10}
	H	11	0	1	−1	nx_{11}	K_{11}
	O	12	0	−1	2	nx_{12}	K_{12}
Substanțe inițiale	$B_2O_3(l)$	13	1	0	0	$-n_{13}$	
	H_2	14	0	2	−2	$-n_{14}$	
	O_2	15	0	−2	4	$-n_{15}$	

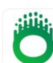
Aici n este numărul de moli ai fazei gazoase, iar x_i sînt fracțiile molare. Ecuațiile bilanțului de materie se obțin prin înmulțirea scalară a coloanei cu indicele $j = 1, 2, 3$, cu coloana x_i:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{n} n_1 + x_4 + x_5 + 0{,}5\, x_6 + 0{,}5 x_7 + 0{,}5 x_8 = b_1 x, \\
&x_2 + x_5 + 0{,}5 x_6 + 1{,}5 x_7 + 0{,}5 x_8 + \\
&\qquad + 2x_9 - 2x_{10} + x_{11} - x_{12} = b_2 x, \qquad (2.71)\\
&x_3 - 2x_5 - x_6 - 2x_7 - 2x_9 + 4x_{10} - \\
&\qquad - x_{11} + 2x_{12} = b_3 x,
\end{aligned}$$

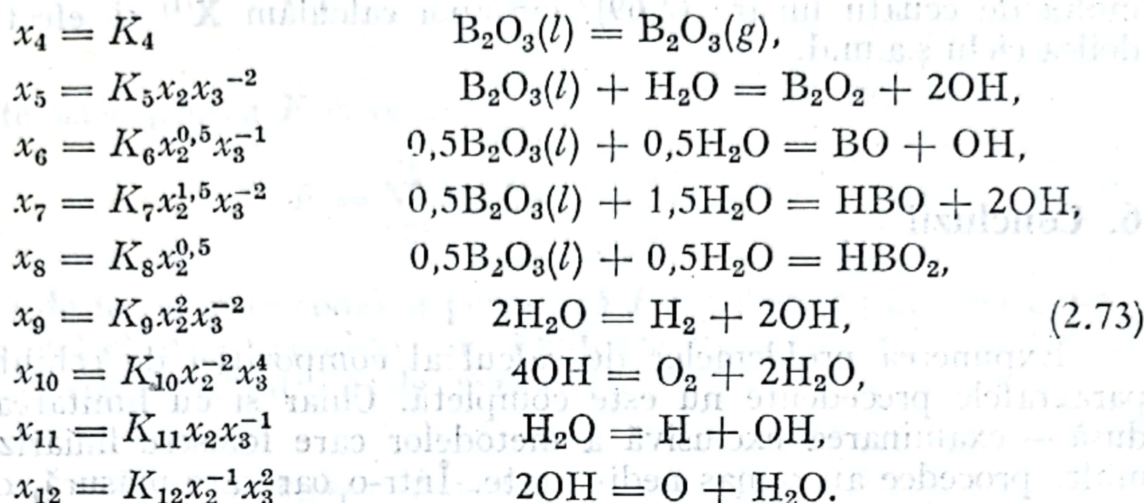
unde $b_1 = n_{13}$; $b_2 = 2n_{14} - 2n_{15}$; $b_3 = -2n_{14} + 4n_{15}$. Prima dintre aceste ecuații conține numărul de moli ai fazei lichide și de aceea nu se ia în considerare la calculul fazei gazoase. După calculul compoziției de echilibru, din aceasta se află numărul de moli ai fazei lichide.

În afară de aceasta, pentru faza gazoasă este valabilă condiția de normare

$$x_2 + x_3 + \dots + x_{12} = 1. \qquad (2.72)$$



Transcriem acum ecuațiile care exprimă legea acțiunii maselor și reacțiile corespunzătoare (în forma obișnuită pentru chimiști):



$$
\begin{array}{lll}
x_4 = K_4 & B_2O_3(l) = B_2O_3(g), & \\
x_5 = K_5 x_2 x_3^{-2} & B_2O_3(l) + H_2O = B_2O_2 + 2OH, & \\
x_6 = K_6 x_2^{0,5} x_3^{-1} & 0,5B_2O_3(l) + 0,5H_2O = BO + OH, & \\
x_7 = K_7 x_2^{1,5} x_3^{-2} & 0,5B_2O_3(l) + 1,5H_2O = HBO + 2OH, & \\
x_8 = K_8 x_2^{0,5} & 0,5B_2O_3(l) + 0,5H_2O = HBO_2, & \\
x_9 = K_9 x_2^{2} x_3^{-2} & 2H_2O = H_2 + 2OH, & (2.73) \\
x_{10} = K_{10} x_2^{-2} x_3^{4} & 4OH = O_2 + 2H_2O, & \\
x_{11} = K_{11} x_2 x_3^{-1} & H_2O = H + OH, & \\
x_{12} = K_{12} x_2^{-1} x_3^{2} & 2OH = O + H_2O. &
\end{array}
$$

Ecuațiile (2.71)—(2.73) trebuie să fie rezolvate pentru a găsi compoziția fazei gazoase a sistemului examinat. Ele conțin 12 necunoscute, $x_0(\equiv x)$, x_1, $x_2, \ldots, x_{11}$, iar numărul de ecuații este de asemenea 12.

Să urmărim, de exemplu, mersul rezolvării prin metoda lui Newton. Transcriem la început formele liniare F_j $(j = 0,\ 2,\ 3)$:

$$
\begin{aligned}
F_0(\mathbf{X}) &= x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + \\
&\quad + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} + x_{12} - 1, \\
F_2(\mathbf{X}) &= -b_2 x_0 + x_2 + x_5 + 0,5x_6 + 1,5x_7 + \\
&\quad + 0,5x_8 + 2x_9 - 2x_{10} + x_{11} - x_{12}, \\
F_3(\mathbf{X}) &= -b_3 x_0 + x_3 - 2x_5 - x_6 - 2x_7 - \\
&\quad - 2x_9 + 4x_{10} - x_{11} - 2x_{12}
\end{aligned}
$$

și găsim matricea derivatelor lui F_j în raport cu x_0, x_2 și x_3, adică în raport cu variabilele independente, folosind egalitățile (2.73) pentru variabilele dependente (vezi (2.67)):

$$
\mathbf{A} = \left\| \begin{array}{ccc}
0 & \begin{array}{l} 1 + 1/x_2(x_5 + 0,5x_6 + \\ + 1,5x_7 + 0,5x_8 + 2x_9 - \\ - 2x_{10} + x_{11} - x_{12}) \end{array} & \begin{array}{l} 1 + 1/x_3(-x_5 - x_6 - 2x_7 - \\ - 2x_9 + 4x_{10} - x_{11} + \\ + 2x_{12}) \end{array} \\
-b_2 & \begin{array}{l} 1 + 1/x_2(x_5 + 0,25x_6 + \\ + 2,25x_7 + 0,25x_8 + \\ + 4x_9 + 4x_{10} + x_{11} + x_{12}) \end{array} & \begin{array}{l} 1/x_3(-2x_5 - 0,5x_6 - \\ - 3x_7 - 4x_9 - 8x_{10} - \\ - x_{11} - 2x_{12}) \end{array} \\
-b_3 & \begin{array}{l} 1/x_2(-2x_5 - 0,5x_6 - \\ - 3x_7 - 4x_9 - \\ - 8x_{10} - x_{11} - 2x_{12}) \end{array} & \begin{array}{l} 1 + 1/x_3(4x_5 + x_6 + 2x_7 + \\ + 4x_9 + 16x_{10} + \\ + x_{11} + 4x_{12}) \end{array}
\end{array} \right\| .
$$

Scriem apoi matricea **B** și pentru compoziția inițială $\mathbf{X}^{(0)}$, calculată folosind relațiile (2.73), efectuăm primul ciclu de iterații pe baza sistemului de ecuații liniare (2.69), iar apoi calculăm $\mathbf{X}^{(1)}$ și efectuăm al doilea ciclu ș.a.m.d.

6. Concluzii

Expunerea problemelor de calcul al compoziției de echilibru din paragrafele precedente nu este completă. Chiar și cu limitarea introdusă — examinarea exclusivă a metodelor care folosesc liniarizarea — multe procedee au rămas nediscutate. Într-o oarecare măsură, cititorul poate completa această lipsă utilizînd bibliografia indicată. Cum am arătat, ne-a interesat mai mult să ilustrăm modul în care metodele algebrei liniare pot fi folosite în calcule, printre altele și problemele aplicării acestor metode la calcule termodinamice.

N-am abordat multe probleme legate de stoichiometria reacției la echilibru, care permit o formulare naturală în limbajul algebrei liniare. Un exemplu în acest sens ar fi problema trecerii de la un sistem de constante de echilibru la altul, în cazul unei transformări nesingulare oarecare a mulțimii de reacții independente (vezi [11]). Au rămas neatinse și problemele unei fundamentări matematice riguroase și a unicității soluției obținute prin diferite metode (vezi, de exemplu, [5,15]), problemele extinderii metodelor liniarizate la problema „inversă" de calcul al compoziției de echilibru, cînd se cere să se găsească componența inițială din condiția de extremum a unei funcții oarecare a compoziției de echilibru (vezi [7]) etc.

Lăsînd toate aceste probleme în seama cititorului, pentru o examinare independentă, ne oprim totuși, în final, asupra unui procedeu interesant din punct de vedere metodologic.

Revenim la problema echilibrului. Din motive de simplitate, considerăm că există un amestec de gaze ideale ($PV = nRT$) la temperatura T și la volumul V, astfel că sistemul se caracterizează, în starea de echilibru, printr-un minim al potențialului izochor F:

$$F = G - PV = \sum_{i=1}^{M} n_i(\mu_i^0 + RT \ln n_i) + RT\ n\left(\ln \frac{P}{n} - 1\right) =$$

$$= \sum_{i=1}^{M} n_i\left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{RT}{Ve} + RT \ln n\right), \qquad (2.74)$$

unde e este baza logaritmilor naturali. Introducînd notația

$$f_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{RT}{Ve},$$

se poate scrie pentru F egalitatea

$$F = \sum_{i=1}^{M} n_i (f_i + RT \ln n_i). \tag{2.75}$$

O astfel de formă este comodă pentru că F nu depinde în mod explicit de n, astfel că drept condiții care limitează variația lui F pot fi luate numai ecuațiile bilanțului de materie,

$$\sum_{i=1}^{M} a_{ji} n_i - b_j = 0 \quad (j = 1,\ldots, m), \tag{2.76}$$

precum și condiția ca n_i să fie nenegativi,

$$n_i \geqslant 0 \quad (i = 1,\ldots, M). \tag{2.77}$$

În prezența condițiilor (2.76), condițiile suficiente de extremum pentru F sînt determinate prin egalarea cu zero a primelor derivate în raport cu n_i ale funcției

$$\bar{F} = F - \sum_{j=1}^{m} \pi_j \left(\sum_{i=1}^{M} a_{ji} n_i - b_j \right) = \tag{2.78}$$

$$= \sum_{i=1}^{M} n_i \left(f_i + RT \ln n_i - \sum_{j=1}^{m} \pi_j a_{ji} \right) + \sum_{j=1}^{m} \pi_j b_j,$$

unde π_j sînt multiplicatori nedeterminați ai lui Lagrange.

Avem

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial n_i} = f_i + RT \ln n_i - \sum_{j=1}^{m} \pi_j a_{ji} + RT = 0,$$

astfel că

$$\ln n_i = -\frac{f_i}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{m} \pi_j a_{ji} \quad (i = 1,\ldots, M),$$

sau

$$n_i = \exp\left\{ -\frac{f_i}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{m} \pi_j a_{ji} \right\} \quad (i = 1,\ldots, M). \tag{2.79}$$

Înlocuim expresiile obținute pentru n_i în egalitatea care definește funcția $\bar{F}$. Funcția $\bar{F}$ devine astfel funcție *numai* de π_j, pe care o notăm cu F^*:

$$F^* = -RT\sum_i \exp\left\{-\frac{f_i}{RT} - 1 + \frac{1}{RT}\sum_{j=1}^{m}\pi_j a_{ji}\right\} + $$

$$+\sum_j \pi_j b_j = -RT\sum_i f_i^* \exp\left\{\sum_{j=1}^{m}\pi_j a_{ji}/RT\right\} + \sum_{j=1}^{m}\pi_j b_j, \qquad (2.80)$$

unde

$$f_i^* = \exp\left\{-\frac{f_i}{RT} - 1\right\} = \frac{V}{RT}\exp\{-\mu_i^0/RT\}. \qquad (2.81)$$

Funcția F^* are următoarele proprietăți:

a) derivatele $\partial F^*/\partial\pi_j = -\sum_i a_{ji}n_i + b_j$ se anulează pentru orice compoziție care satisface ecuațiile bilanțului de materie (2.76);

b) derivatele de ordinul al doilea, $F_{jk} \equiv \partial^2 F^*/\partial\pi_j\partial\pi_k = -1/RT\sum_i a_{ji}a_{ki}n_i$, formează o matrice simetrică pozitiv-semidefinită, cu condiția ca $n_i \geqslant 0$ $(i = 1, 2, ..., M)$, care trebuie să fie îndeplinită prin modul de alcătuire a problemei.

Proprietățile *a*) și *b*) arată că în starea de echilibru funcția F^* atinge un extremum, iar dacă toți $n_i > 0$ acest extremum este un *maxim*.

Astfel, am arătat pe acest caz particular că găsirea minimului funcției $F = F(n_1, n_2, ..., n_M)$, cu condițiile impuse de ecuațiile bilanțului de materie, este echivalentă cu găsirea maximului funcției $F^* = F^*(\pi_1, \pi_2, ..., \pi_m)$. Totodată, condițiile $n_i \geqslant 0$ sînt îndeplinite automat pe baza egalităților (2.79). Numărul de variabile din F^* este egal cu numărul necunoscutelor, adică al componentelor m ale amestecului. După determinarea variabilelor π_j, calculul variabilelor n_i nu mai prezintă greutăți și se face cu ajutorul relațiilor (2.79). O astfel de problemă de găsire a maximului funcției F^* se numește problemă duală în raport cu problema inițială de găsire a minimului funcției F.

O particularitate caracteristică a funcției F^* este aceea că în starea de echilibru,

$$F(n_1', n_2', ..., n_M') = F^*(\pi_1', \pi_2', ..., \pi_m'), \qquad (2.82)$$

unde semnul „prim" arată că valoarea funcției este luată pentru ames-

tecul de echilibru. Deoarece din formulele (2.74) și (2.80) rezultă că

$$F = -PV + \sum_{i=1}^{M} \mu_i n_i, \tag{2.83a}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P + RT \ln (n_i/n)$$

$$F^* = -PV + \sum_{j=1}^{m} \pi_j b_j, \tag{2.83b}$$

avem

$$\sum_{i=1}^{M} \mu'_i n'_i = \sum_{j=1}^{m} \pi'_j b_j. \tag{2.84}$$

În afară de aceasta, din (2.79) și (2.83 a) obținem egalitatea

$$\mu'_i = \sum_{j=1}^{m} \pi_j a_{ji}. \tag{2.85}$$

Relațiilor obținute li se poate da următoarea interpretare: funcția F^* joacă rolul unui potențial termodinamic care atinge un maxim în starea de echilibru (cînd T, $V = \text{const}$), π_j corespund potențialelor chimice, iar b_j, numărului de moli ai constituenților cu indici corespunzători. Amestecul conține numai componente independente. În mod analog se poate introduce funcția $G^* = F^* + PV = \sum_{j=1}^{m} \pi_j b_j$. Dacă ecuațiile bilanțului de materie sînt scrise ca ecuații care exprimă conservarea numărului de atomi-gram din fiecare element, atunci b_j este numărul de atomi-gram ai acestor elemente.

Funcțiile F^* și G^* au fost introduse în lucrarea [14] pentru rezolvarea problemei echilibrului chimic prin metode de programare geometrică.

Bibliografie

Generală

1. *Kurs fiziceskoi himii*, sub red. IA. I. GHERASIMOVA, v. I, Himiia, Moscova, 1969.
2. MÜNSTER A., *Himiceskaia termodinamika*, Mir, Moscova, 1971.
3. ALEMASOV V.E. și alții, *Metodî rasceta*, în manualul *Termodinamiceskie i teplofiziceskie svoistva produktov sgoraniia*, vol. I, VINITI A.N. S.S.S.R., Moscova, 1971.

4. BRINKLI S.R., *Protessî goreniia*, Fizmatghiz, Moscova, 1961.
5. ZELDOVICI IA. B., *Dokazatelstvo edinstvennosti reşeniia uravnenii zakona deistvuiuşcih mass*, J. fiz. himii, 11(5), 685—687 (1938).
6. KOPÎSIŢKI T.I., LEMBERANSKI R.A., MAZIN M.B., *O postroenii unifiţirovannogo algoritma svedeniia materialnîh balansov slojnîh himiceskih reakţii*, Azerbaidj. himici. j., nr. 2, 148—152 (1972).
7. PLEŞANOV I.V., *Ob odnoi optimalnoi zadace termodinamiki himiceski reaghiruiuşcih gazovîh sistem* în culegerea *Teplofiziceskie svoistva i gazodinamika vîsokotemperaturnîh sred*, Nauka, Moscova, 1972.
8. SOROKIN R.E., *Gazotermodinamika raketnîh dvigatelei na tverdom toplive*, Nauka, Moscova, 1967.
9. *Termiceskie konstantî veşcestv*, în culegerea redactată de V.P. Guşko, vol. I — V, VINITI A.N. S.S.S.R., Moscova, 1965—1971.
10. *Termodinamiceskie svoistva individualnîh veşcestv*, vol. I, ed. a 2-a, sub red. V.P. Gluşko, Izd-vo A.N. S.S.S.R., Moscova, 1962.
11. ARIS R., *Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions*, Arch. Rational Mech. Anal. **19**, 81—98 (1965).
12. DANTZIG G.B., JOHNSON S.M., WHITE W.B., *A Linear Programming Approach to the Chemical Equilibrium Problem*, Management. Sci., **5**(1), 38—45 (1958).
13. DANTZIG G.B., DEHAVEN J.C., *On the Reduction of Certain Multiplicative Chemical Equilibrium Systems to Mäthematically Equivalent Additive Systems*, J. Chem. Phys., **36**, 107, 2620—2627 (1962).
14. DUFFIN R.J., ZENER C., *Geometric Programming and the Darwin-Fowler Method in Statistical Mechanics*, J. Phys. Chem. **74** (12), 2419—2423 (1970).
15. HANCOCK J.H., MOTZKIN S., *Analysis of the Mathematical Model for Chemical Equilibrium*, *Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems*, în *Proceedings of the Second Conference* (1959), sub red. G.S. Bahn, E.E. Zukoski, Butterworth, London, p. 82—89, 1960.
16. *Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems*, in *Proceedings of the First Conference* (1959), sub red. G.S. Bahn, E.E. Zukoski, Butterworth, London, 1960.
17. *Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems*, în *Proceedings of the Second Conference* (April 1962), sub red. G.S. Bahn, Gordon and Breach Sci. Publisher, London—NewYork, 1962.
18. LEVINE H.B., *Chemical Equilibrium in Complex Mixtures*, J. Chem. Phys., **36** (11), 3049—3050 (1962).
19. ROSSINI F.D., WAGMAN D.D., EVANS W.H., LEVINE S., JAFFE I., *Selected of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS, Circ. 500, Washington, 1952.
20. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS, Washington, D.C., 1957.
21. WHITE W.B., JOHNSON S.M., DANTZIG G.B., *Chemical Equilibrium in Complex Mixtures*, J. Chem. Phys., 28(5), 751—755 (1958).
22. WHITE W.B., *Numerical Determination of Chemical Equilibrium and the Partitioning of Free Energy*, J. Chem. Phys., **46**(11), 4171—4175 (1967).

Partea a treia

FUNCȚII LINIARE DEFINITE PESTE SPAȚIUL REACȚIILOR CHIMICE

Capitolul 1

POTENȚIALELE TERMODINAMICE ALE REACȚIILOR CHIMICE

1. Legea lui Hess

Potențialul termodinamic $\Delta\Pi$ al unei reacții chimice care se desfășoară în condiții exterioare date nu depinde de modul în care decurge reacția, ci numai de natura substanțelor care participă la reacție și de starea inițială și finală a acestora. Cunoașterea lui $\Delta\Pi$ este foarte importantă în multe probleme de termodinamică și cinetică chimică, precum și la rezolvarea unor probleme teoretice. Astfel, de exemplu, dacă o reacție decurge la presiune și temperatură constantă, astfel că se efectuează numai un lucru de dilatare în volum, variația entalpiei $\Delta H = H_2 - H_1$ (unde 1 este indicele stării inițiale, iar 2 indicele stării finale) va fi egală cu căldura de reacție luată cu semn schimbat, adică tocmai cu o mărime care joacă un rol mare în caracterizarea multor procese, în particular a proceselor de ardere. Deoarece entalpia este o funcție de stare, în anumite condiții căldura de reacție nu depinde de mersul procesului. Această afirmație formează baza legii lui Hess: dacă din substanțele inițiale se obțin pe căi diferite produși finali, căldura totală a procesului nu depinde de modul de trecere a substanțelor inițiale în produși de reacție.

Folosind legea lui Hess, se poate calcula o entalpie necunoscută de reacție prin combinarea ecuațiilor stoichiometrice și a entalpiilor de reacție ΔH_i corespunzătoare acestor ecuații, studiate de exemplu pe cale termochimică. Este deci esențial ca entalpiile diferitelor reacții să corespundă unor acelorași condiții, care se aleg de obicei drept condiții standard ($T = 298,15°$, $p = 1$ atm).

Folosirea legii lui Hess joacă un rol important în determinarea mărimilor ΔH pentru reacții ale compușilor organici, care nu decurg aproape niciodată într-un singur sens și pînă la capăt. Pentru calculul corespunzător se folosesc de obicei entalpiile de ardere ale compușilor organici, deoarece majoritatea lor pot fi calcinați destul de ușor, iar tehnica experiențelor calorimetrice a atins un nivel destul de înalt. Pentru mulți compuși (organici și organo-metalici) căldurile de ardere se pot determina cu o mare exactitate.

Fiecare substanţă se poate caracteriza prin entalpia de formare, adică prin entalpia reacţiei de formare din substanţe simple, care joacă rolul de elemente standard, din care sînt construite toate substanţele. De obicei, aceste reacţii de formare sînt ipotetice, iar entalpia de formare se obţine ca urmare a prelucrării, pe baza legii lui Hess, a unui şir de date experimentale. Totuşi, cunoaşterea acestor mărimi joacă un rol important atît în calculul reacţiilor între compuşi organici, cît şi între compuşi de orice alt tip.

Astfel, de exemplu, este greu să se determine să reacţioneze substanţe simple C(grafit), $N_2(g)$ şi $H_2(g)$, pentru a se obţine amine sau alţi derivaţi cu azot ai hidrocarburilor. Totuşi, pentru aceste amine se poate determina entalpia de ardere pînă la CO_2, H_2O şi N_2 şi, cu ajutorul entalpiilor de formare ale CO_2 şi H_2O, se calculează apoi entalpia de formare a aminelor.

Potenţialul izobar G este o funcţie de stare a sistemului. De aceea, variaţia acestui potenţial, ΔG, în timpul reacţiei nu depinde de mersul procesului. Potenţialul izobar ΔG al unei reacţii care decurge în cîteva etape se calculează ca suma algebrică a mărimilor ΔG_k pentru reacţiile din diferitele etape. Situaţia este aici complet analoagă celei definite de legea lui Hess pentru entalpiile de reacţie (sau pentru energiile interne). Deosebirea constă numai în formularea condiţiilor standard, care pot fi următoarele: presiunea parţială a fiecărui constituent de reacţie gazos este egală cu 1 atm, substanţele solide şi lichide sînt faze pure, iar cele gazoase sînt gaze ideale.

Potenţialul izobar al reacţiei în condiţii standard se numeşte *potenţial izobar standard de reacţie* ΔG^0, sau energie liberă standard de reacţie, deoarece

$$(\Delta G)_{P,T} = (\Delta F)_{V,T}.$$

Pentru ΔG^0 este adevărată egalitatea

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p, \tag{1.1}$$

care arată că prin combinarea ecuaţiilor reacţiilor se poate calcula nu numai ΔG^0, dar şi constantele de echilibru K_p ale unor reacţii care nu au fost încă studiate experimental. Atribuind fiecărei substanţe o mărime ΔG^0 pentru reacţia de formare a acesteia din substanţe simple, se poate discuta despre energia liberă de formare a acestei substanţe ca şi în cazul entalpiei de formare.

Materialul expus pînă acum arată că în anumite condiţii standard (fixate), pentru orice reacţie chimică se poate scrie

$$\Delta\Pi = \Pi_{out} - \Pi_{in} = \sum_{i \in out} \alpha_i \Pi_{out,i} - \sum_{j \in in} \alpha_j \Pi_{in,j}, \tag{1.2}$$

unde $\Delta\Pi$ este potenţialul reacţiei (ΔH, ΔG etc.), $\Pi_{out,i}$ şi $\Pi_{in,j}$ sînt potenţialele de formare (sau de ardere) ale diferiţilor reactanţi (*out* — ale

produșilor, in — ale reactanților), iar α_i, α_j sînt coeficienții stoichiometrici. Fiecare potențial de reacție este deci o sumă algebrică de potențiale (de formare, de ardere etc.) pentru cantitățile corespunzătoare ale substanțelor inițiale și ale produșilor de reacție finali. Condițiile standard se notează de obicei cu un simbol special: ΔH^0, ΔG^0, ΔH_f^0, ΔG_f^0 ($f \equiv$ formare) etc. Variația potențialului termodinamic pentru orice reacție se poate determina ușor prin calcul dacă pentru toate componentele acesteia sînt cunoscute potențialele termodinamice corespunzătoare ale reacțiilor de formare a acestora din substanțe simple.

După cum am arătat în partea a II-a, cap. 1, reacțiile $\{\Phi_k\}$ peste mulțimea de substanțe $\{A_i\}$ ($i = 1, 2,..., M$) pot fi considerate ca vectori $\mathbf{v}_k^T$ într-un spațiu vectorial liniar oarecare $\mathcal{U}_M$. Deoarece fiecare reacție chimică poate fi caracterizată printr-un potențial termodinamic al reacției, înseamnă că fiecărui vector $\mathbf{v}_k^T$ din spațiul $\mathcal{U}_M$ i se pune în corespondență un număr oarecare, de exemplu ΔG_k^0, egal cu potențialul corespunzător al reacției. Din cele de mai sus rezultă că aceste numere se adună cînd vectorii $\mathbf{v}_k^T$ se adună și se înmulțesc cu numărul γ cînd vectorii se înmulțesc cu γ. Potențialele termodinamice ale reacțiilor sînt deci funcții liniare definite peste spațiul vectorial al reacțiilor (spațiul ecuațiilor chimice).

Pentru fiecare sistem de substanțe $\{A_i\}$ există un set de reacții liniar independente de bază, $\{\overline{\Phi}_k\}$ ($k = 1, 2,..., Q$), care descriu transformările chimice dintr-un anumit sistem. Dacă pentru fiecare reacție $\overline{\Phi}_k$ care intră în acest set sînt cunoscute potențialele $\Delta\overline{\Pi}_k^0$, atunci și pentru orice combinație liniară de reacții de bază

$$\Phi_l = \sum_{k=1}^{Q} \lambda_{lk} \overline{\Phi}_k \tag{1.3}$$

potențialele $\Delta\Pi_l^0$ pot fi găsite folosind proprietățile funcțiilor liniare:

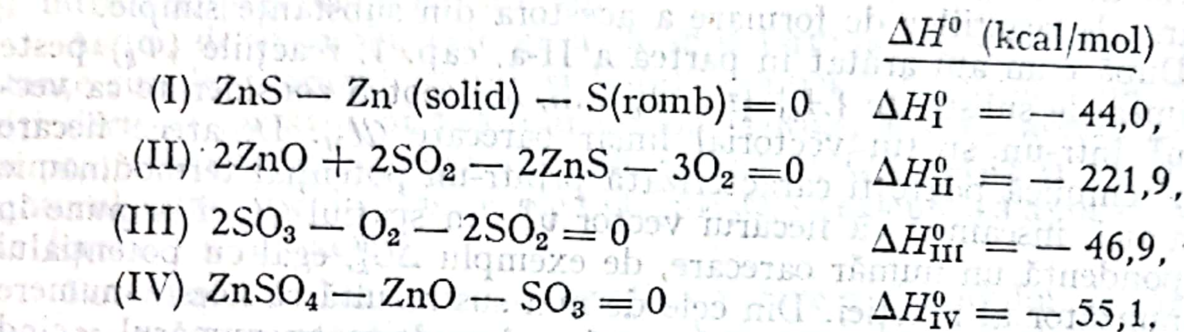
$$f(x + y) = f(x) + f(y), \quad f(\lambda x) = \lambda f(x). \tag{1.4}$$

Pentru a determina potențialul termodinamic $\Delta\Pi_{298,l}^0$ al unei reacții oarecare, trebuie să se aleagă un sistem oarecare de ecuații de bază ale unor reacții chimice cu potențiale $\Delta\Pi_{298,k}^0$ cunoscute, astfel ca reacția Φ_l să fie combinație liniară de $\overline{\Phi}_k$, adică să fie valabilă ecuația (1.3). În practică, de exemplu în cazul unor calcule termochimice, se alcătuiesc așa-numitele cicluri termochimice. Coeficienții λ_{lk} se determină prin metoda expusă în partea I, cap. 2, § 2.

În funcție de alegerea sistemului de ecuații de bază, se pot obține diferite estimări pentru mărimea căutată, astfel că estimarea este cu atît mai certă cu cît se deosebesc mai puțin rezultatele obținute pe diferite căi. Valoarea medie, precum și diferitele estimări statistice, se pot obține printr-un procedeu standard, de exemplu prin metoda celor mai mici pătrate.

2. Exemple de calcul al entalpiilor de formare standard, al potențialelor izobare standard ale reacțiilor și al constantelor de echilibru

1. Pentru sistemul de reacții dat mai jos, se presupun cunoscute entalpiile standard ale reacțiilor, ΔH^0 (vezi [2]):



ΔH^0 (kcal/mol)

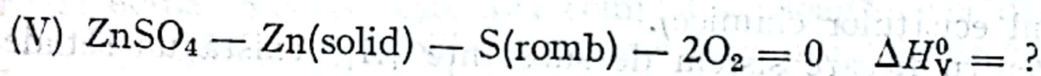
(I) $ZnS - Zn\,(\text{solid}) - S(\text{romb}) = 0 \qquad \Delta H_{I}^{0} = -44{,}0,$

(II) $2ZnO + 2SO_2 - 2ZnS - 3O_2 = 0 \qquad \Delta H_{II}^{0} = -221{,}9,$

(III) $2SO_3 - O_2 - 2SO_2 = 0 \qquad \Delta H_{III}^{0} = -46{,}9,$

(IV) $ZnSO_4 - ZnO - SO_3 = 0 \qquad \Delta H_{IV}^{0} = -55{,}1.$

Se cere să se determine entalpia de formare a $ZnSO_4$ din substanțe simple conform reacției



(V) $ZnSO_4 - Zn(\text{solid}) - S(\text{romb}) - 2O_2 = 0 \qquad \Delta H_{V}^{0} = ?$

Scriem matricea stoichiometrică α pentru sistemul de reacții de bază, precum și vectorul α_V^T al reacției (V):

	Zn	S	O_2	SO_2	SO_3	ZnO	ZnS	$ZnSO_4$
I	−1	−1					1	
II			−3	2		2	−2	
III			−1	−3	2			
IV					−1	−1		1
V	−1	−1	−2					1

Conform ecuației (1.50) din partea a II-a, cap. 1, § 4,

$$\alpha_{li} = \sum_{k=1}^{Q} \lambda_{lk}\, \bar{\alpha}_{ki} \; (i = 1, 2, \ldots, M);$$

pentru sistemul concret abordat, avem

$$\alpha_V^T = (-1,\ -1,\ -2,\ 0,\ 0,\ 0,\ 0,\ 1) =$$

vectorul-linie al coeficienților stoichiometrici ai reacției (V)

$$= (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) \left\| \begin{matrix} -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 2 & 0 & 2 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -3 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| \qquad (1.5)$$

vectorul-linie al coeficienților λ — matricea α

Rangul matricii α este 4. Rangul matricii extinse care se obține prin adăugarea la α a liniei α_V^T este tot 4. Sistemul (1.5) este deci compatibil. Alegînd în acest sistem patru ecuații liniar independente, găsim

$$\lambda_1 = 1, \qquad \lambda_3 = 1/2,$$

$$\lambda_2 = 1/2, \qquad \lambda_4 = 1,$$

astfel că

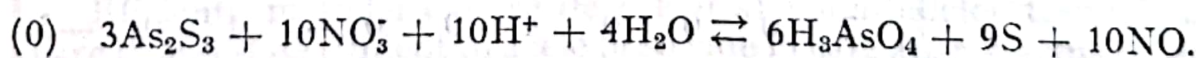
$$\Delta H_V^0 = \Delta H_I^0 + 1/2\ \Delta H_{II}^0 + 1/2\ \Delta H_{III}^0 + \Delta H_{IV}^0 =$$

$$= -(44{,}0 + 1/2 \cdot 221{,}9 + 1/2 \cdot 46{,}9 + 55{,}1) =$$

$$= -223{,}5 \text{ kcal/mol}.$$

Observăm că în sistemul de reacții (I) - (IV) există trei componente atomice (Zn, S și O) și opt componente moleculare. De aceea, numărul de reacții independente este $Q = M - m = 5$, adică reacțiile (I)—(IV) nu epuizează toate reacțiile independente. În asemenea cazuri, la determinarea necunoscutei ΔH^0 a reacției se cere să se verifice dacă rangul matricii extinse α' coincide cu rangul matricii stoichiometrice inițiale α a reacțiilor de bază. Dacă rangul matricii α' este mai mare decît rangul matricii α, atunci sistemul de reacții inițial nu este un sistem de bază pentru reacția studiată.

2. Pentru calcularea constantelor de echilibru luăm ca exemplu procesul de oxidare a sulfurii de arsen cu acid azotic [3]. Ecuația generală a reacției de oxidare are forma



(0) $3As_2S_3 + 10NO_3^- + 10H^+ + 4H_2O \rightleftarrows 6H_3AsO_4 + 9S + 10NO.$

Notăm constanta de echilibru a acestei reacţii cu K. Din literatură sînt cunoscute constantele de echilibru ale următoarelor reacţii de bază:

		Constanta de echilibru
(1)	$As_2S_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2As(OH)_3 + 3H_2O$	K_1,
(2)	$H_3AsO_4 + 5H^+ + 5\bar{e} \rightleftarrows As + 4H_2O$	K_2,
(3)	$As(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows As + 3H_2O$	K_3,
(4)	$S + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows H_2S$	K_4,
(5)	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightleftarrows NO + 2H_2O$	K_5.

Există deci 11 componente moleculare,

$$H_2O,\ As_2S_3,\ As(OH)_3,\ H_3AsO_4,\ H^+,\ H_2S,\ As,\ NO_3^-,\ NO,\ S \text{ şi } \bar{e}$$

şi cinci componente atomice (H, O, N, S, $\bar{e}$), astfel că pentru acest sistem numărul de reacţii necunoscute este egal cu şase. Şi în acest exemplu se cere verificarea rangului matricii extinse.

Transcriem matricea stoichiometrică $\boldsymbol{\alpha}$ pentru sistemul de reacţii de bază, împreună cu linia $\boldsymbol{\alpha}_0^T$ a reacţiei (0):

	H_2O	As_2S_3	$As(OH)_3$	H_3AsO_4	H^+	H_2S	As	NO_3^-	NO	S	$\bar{e}$	
$\boldsymbol{\alpha}_1^T$	−6	−1	2			3						$\boldsymbol{\alpha}$
$\boldsymbol{\alpha}_2^T$	4			−1	−5		1				−5	
$\boldsymbol{\alpha}' = \boldsymbol{\alpha}_3^T$	3		−1		−3		1				−3	
$\boldsymbol{\alpha}_4^T$					−2	1				−1	−2	
$\boldsymbol{\alpha}^T$.	2				−4			−1	1		−3	
$\boldsymbol{\alpha}_0^T$	−4	−3		6	−10			−10	10	9		

Procedeul obişnuit de determinare a rangului matricii arată că rangul matricii $\boldsymbol{\alpha}'$ coincide cu rangul matricii α şi este deci egal cu 5. De aceea, din sistemul de ecuaţii

$$(-4,\ -3,\ 0,\ 6,\ -10,\ 0,\ 0,\ -10,\ 10,\ 9,\ 0) =$$

$$= (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5) \cdot \begin{Vmatrix} -6 & -1 & 2 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & -1 & -5 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -5 \\ 3 & 0 & -1 & 0 & -3 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -2 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & -3 \end{Vmatrix}$$

se pot alege oricare cinci necunoscute, de exemplu,

înmulţirea liniei $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5)$ cu coloana avînd numărul

$$\begin{array}{lllll}
\lambda_1 & & & = 3 & 2 \\
& \lambda_2 & & = -6 & 4 \\
3\lambda_1 & & + \lambda_4 & = 0 & 6 \\
& \lambda_2 + \lambda_3 & & = 0 & 7 \\
& & \lambda_5 & = 10 & 9.
\end{array}$$

Rezolvarea acestui sistem de ecuaţii nu prezintă nici o greutate:

$$\lambda_1 = 3, \qquad \lambda_3 = 6, \qquad \lambda_5 = 10.$$

$$\lambda_2 = -6, \qquad \lambda_4 = -9,$$

Potenţialul izobar standard ΔG^0 al reacţiei (0) se exprimă deci prin potenţialele izobare standard ΔG_i^0 ale reacţiilor (1)-(5), prin egalitatea

$$\Delta G^0 = 3\Delta G_1^0 - 6\Delta G_2^0 + 6\Delta G_3^0 - 9\Delta G_4^0 + 10\Delta G_5^0.$$

Deoarece

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_{pi},$$

obţinem direct rezultatul căutat:

$$\ln K_p = 3 \ln K_{p1} - 6 \ln K_{p2} + 6 \ln K_{p3} - 9 \ln K_{p4} + 10 \ln K_{p5}$$

sau

$$K_p = K_{p1}^3 K_{p3}^6 K_{p5}^{10} / K_{p2}^6 K_{p4}^9.$$

Două exemple au fost suficiente pentru a clarifica concret treptele succesive ale calculului mărimilor ΔH^0, ΔG^0 (sau al altor potenţiale ale reacţiilor precum şi al constantelor de echilibru).

3. Obţinerea valorilor selfconsistente ale potenţialelor termodinamice

Eficienţa metodei expuse de calcul al potenţialelor termodinamice apare deosebit de evident în acele probleme în care apar sisteme de ecuaţii

mari, pentru rezolvarea cărora este necesară folosirea calculatoarelor electronice. La folosirea unor date referitoare la cîteva cicluri termochimice, pentru cîteva parcursuri de reacție și pentru o colectivitate de componente moleculare, numărul de ecuații din care se determină, de exemplu, mărimile ΔH^0 sau ΔG^0 ale reacției de formare a unui compus oarecare, crește repede, iar sistemele de ecuații obținute sînt, de regulă, supradeterminate. Totodată apare problema determinării unei valori ΔH^0 sau ΔG^0 de formare a unui compus, care poate fi considerat drept cel cert, iar gradul de certitudine al apariției acestuia se determină prin criterii statistice corespunzătoare.

Ultimul aspect al problemei indicate este esențial din următorul motiv. În prezent există un număr mare de tabele care conțin potențialele termodinamice standard de reacție, care totuși nu sînt complete. În particular, din acestea lipsesc date pentru multe combinații organometalice, din cauza preciziei scăzute.

Situația poate fi îmbunătățită considerabil și se pot obține valori mai precise dacă în cadrul procedeului descris se efectuează prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale obținute de diferiți autori pentru un număr destul de mare de combinații, incluzînd și pe cele pentru care există valori certe ale potențialelor.

Se pune deseori problema redeterminării sau a găsirii unei noi valori experimentale a potențialelor termodinamice de formare a combinațiilor unor „substanțe-cheie“ (CO_2, H_2O, HCl, HF etc.), ale căror potențiale se consideră deja determinate. Valorile ΔH^0 și ΔG^0 pentru multe substanțe-cheie se aleg și se publică în Buletinul de informare *CODATA* [1]. Pentru substanțele-cheie, valorile experimentale date de diferiți autori se deosebesc destul de mult. Și aici se cere o prelucrare periodică corespunzătoare a materialului experimental acumulat, cu atît mai mult cu cît diferiți autori folosesc deseori diferite valori standard ale potențialelor termodinamice de formare a substanțelor-cheie.

Să examinăm mai detaliat problema determinării celor mai exacte valori ale potențialelor termodinamice ale reacțiilor. Deoarece rezultatele obținute sînt valabile în egală măsură pentru toate potențialele, pentru simplitate vom lua în discuție numai entalpiile de formare standard $\Delta H^0_{f,i}$ ale substanțelor (i — numărul substanței) și entalpiile standard ale reacțiilor, ΔH^0_k (k — numărul reacției). Fie o colectivitate oarecare de reacții $\{\Phi_k\}$ (nu obligatoriu independente), care include un număr de substanțe $\{A_i\}$; pentru aceste reacții, fie cunoscute valorile experimentale ΔH^0_k, iar pentru o parte sau pentru toate substanțele A_i — entalpiile de formare a acestora $\Delta H^0_{f,i}$. Pentru fiecare reacție este valabilă relația

$$\Delta H^0_k = \sum_i \alpha_{ki} \, \Delta H^0_{f,i} \;, \qquad (1.6)$$

unde $\alpha_{k,i}$ sînt coeficienți stoichiometrici. Prin analogie cu matricea stoichiometrică $\boldsymbol{\alpha}$, alcătuim matricea $\boldsymbol{\Gamma}$ ale cărei linii sînt formate fie

din coeficienții stoichiometrici ai reacțiilor corespunzătoare, fie din zero-uri și unități pentru substanțele pentru care sînt cunoscute $\Delta H_{f,i}$ și care se deosebesc de substanțele simple, adică de substanțele pentru care $\Delta H_{f,i} = 0$. Substanțele simple nu se includ în coloanele matricii. Numim această matrice, matrice a reacției. Dacă mulțimea de substanțe ar fi inclus toate substanțele din care au fost formați compușii A_i, matricea ar fi coincis cu matricea stoichiometrică. Fiecare linie din $\mathbf{\Gamma}$ corespunde unei reacții anumite.

Să considerăm o matrice ipotetică oarecare a reacțiilor dintr-un sistem de șase compuși chimici implicați în șapte reacții:

$\mathbf{\Gamma} =$

Numărul reacției \ Numărul substanței	1	2	3	4	5	6
1		X				
2			X			
3	X	X	X			
4	X	X				
5	X	X	X	X		
6						
7					X	X

Aici simbolul X arată că pe locul corespunzător în $\mathbf{\Gamma}$ stă un element nenul. Primele două linii corespund, evident, reacțiilor de formare a substanțelor 2 și 3, adică pentru acestea sînt cunoscute $\Delta H^0_{f,2}$ și $\Delta H^0_{f,3}$. Celelalte linii corespund altor reacții și sînt alcătuite din coeficienți stoichiometrici.

Considerăm primii trei compuși drept substanțe-cheie, astfel că se poate considera că mărimile $\Delta H^0_{f,i}$ și ΔH^0_k (liniile 3 și 4) pentru acestea sînt determinate experimental cu un grad satisfăcător de exactitate. Dintre reacțiile indicate se pot separa atunci trei tipuri:

a) reacții în care participă numai compuși-cheie (liniile 1—4 în matricea $\mathbf{\Gamma}$);

b) reacţii în care, pe lîngă substanţe-cheie, participă o substanţă care nu este substanţă-cheie şi pentru care ΔH_f^0 este necunoscută; în cazul de faţă, această substanţă are numărul 4;

c) reacţii în care substanţele-cheie nu participă, sau în care între coloanele substanţelor care nu sînt substanţe-cheie există o dependenţă liniară.

Dacă se pune problema deteminării entalpiilor de formare ale substanţelor, atunci reacţiile de tip *c*) trebuie excluse de la început din analiză deoarece este imposibil să se obţină cu ajutorul lor valorile ΔH_f^0 pentru anumite substanţe ($\Delta H_{f,5}^0$ şi $\Delta H_{f,6}^0$ în exemplul ales). Din reacţiile de tip *a*) şi *b*) trebuie să se alcătuiască un sistem de ecuaţii care, de regulă, este supradeterminat, deoarece numărul reacţiilor pentru care sînt cunosecute valorile ΔH_k^0 (inclusiv $\Delta H_{f,i}^0$) este mai mare decît numărul substanţelor pentru care trebuie să se determine ΔH_f^0.

Întorcîndu-ne la exemplu şi introducînd vectorul-coloană al mărimilor cunoscute ΔH_k^0 şi vectorul-coloană al mărimilor de determinat $\Delta H_{f,i}^0$, obţinem ecuaţia matricială

$$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \hline & X & & \\ & & X & \\ X & X & X & \\ X & X & & \\ X & X & X & X \\ & & X & X \end{array} \cdot \begin{Vmatrix} \Delta H_{f,1}^0 \\ \Delta H_{f,2}^0 \\ \Delta H_{f,3}^0 \\ \Delta H_{f,4}^0 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \Delta H_1^0 \\ \Delta H_2^0 \\ \Delta H_3^0 \\ \Delta H_4^0 \\ \Delta H_5^0 \\ \Delta H_6^0 \end{Vmatrix} \qquad (1.7)$$

Elementele vectorului-coloană $\mathbf{\Delta H}_f^0$ din partea stîngă a egalităţii sînt necunoscute, iar cele ale vectorului-coloană $\mathbf{\Delta H}^0$ sînt entalpii de reacţie cunoscute şi entalpii de formare a diferitelor substanţe. Rezolvînd acest sistem supradeterminat, de exemplu prin metoda celor mai mici pătrate, se obţin aşa-numitele valori selfconsistente ale potenţialelor termodinamice. Aceste valori ale potenţialelor sînt întrucîtva diferite de valorile iniţiale chiar şi pentru substanţele-cheie. În cazul general, este greu de afirmat că aceste valori pot fi mai exacte decît cele experimentale.

Important este numai faptul că valorile $\Delta H^0_{f,i}$ calculate prin metoda celor mai mici pătrate, atît pentru substanțele-cheie, cît și pentru toate celelalte substanțe, sînt „selfconsistente", în sensul că pentru toate mărimile $\Delta H^0_{f,i}$ eroarea pătratică totală,

$$\Delta = \sum_i [\Delta H_i^0 \text{ (calc.)} - \Delta H_i^0 \text{ (exp.)}]^2,$$

atinge o valoare minimă.

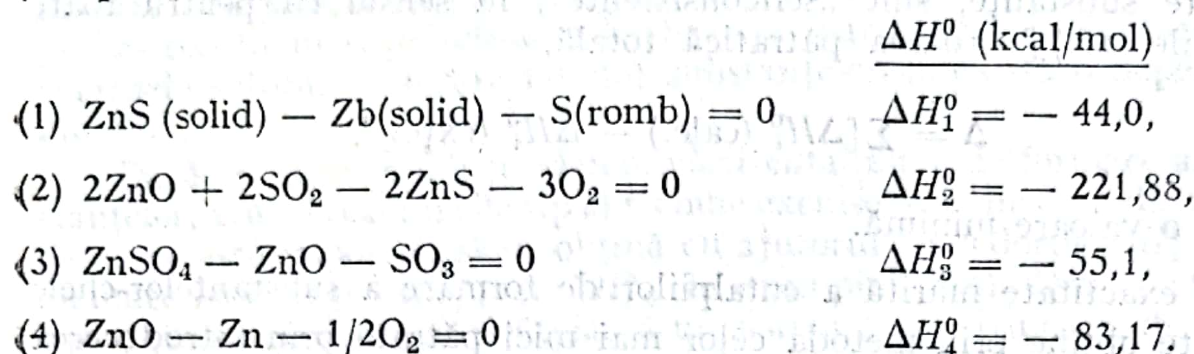
O exactitate mărită a entalpiilor de formare a substanțelor-cheie se poate obține prin metoda celor mai mici pătrate prin introducerea unor factori ponderali care pot fi niște funcții de erori (de tipul $(1 + \Delta_i)^{-1}$, unde Δ_i este modulul erorii pentru reacția i, obținute în calculul fără factori ponderali sau cu factori ponderali într-o etapă de iterație anterioară.

Dacă drept mărimi standard în calculul tuturor compușilor sînt alese entalpiile de formare ale substanțelor-cheie, este logic ca în locul introducerii factorilor ponderali să se folosească alt procedeu. Considerînd ca exacte entalpiile de formare a substanțelor-cheie și entalpiile reacțiilor-cheie, le putem înlocui în ecuațiile reacțiilor. În acest fel substanțele-cheie corespunzătoare se pot elimina din ecuațiile reacțiilor. Termenii numerici astfel obținuți în partea stîngă a ecuațiilor de tipu (1.7) se trec în partea dreaptă, ceea ce dă în partea dreaptă un vector-coloană modificat, $\mathbf{\Delta H^{0\prime}}$. Din sistemul de ecuații rămas se află apoi entalpiile de formare necunoscute. Acest procedeu, precum și rezultatele concrete de aplicare a acestuia pentru unele probleme, vor fi discutate în capitolul următor. Pentru exemplul ipotetic examinat mai sus, sistemul (1.7) se reduce printr-un astfel de procedeu la un sistem de două ecuații cu o necunoscută (primele trei substanțe au fost considerate substanțe-cheie):

$$\left|\begin{array}{c} X \\ \hline X^1 \end{array}\right| \Delta H^0_{f,4} = \left\| \begin{array}{c} \Delta H_5^{0\prime} \\ \Delta H_6^{0\prime} \end{array} \right\|,$$

unde cu indicele „prim" s-au notat valorile modificate ale entalpiilor reacțiilor cu indicii 5 și 6.

Să examinăm un exemplu concret. Fie o colectivitate de reacții (compară cu § 1)



ΔH^0 (kcal/mol)

(1) ZnS (solid) — Zb(solid) — S(romb) = 0 $\qquad \Delta H_1^0 = -44{,}0$,

(2) $2ZnO + 2SO_2 - 2ZnS - 3O_2 = 0$ $\qquad \Delta H_2^0 = -221{,}88$,

(3) $ZnSO_4 - ZnO - SO_3 = 0$ $\qquad \Delta H_3^0 = -55{,}1$,

(4) $ZnO - Zn - 1/2O_2 = 0$ $\qquad \Delta H_4^0 = -83{,}17$.

Aceste reacții includ combinațiile zincului și se pune problema determinării valorilor selfconsistente ale entalpiilor de formare a compușilor:

$$\Delta H_f^0(ZnO),\ \Delta H_f^0(ZnS)\ \text{și}\ \Delta H_f^0(ZnSO_4).$$

Entalpiile de formare a tuturor substanțelor care nu conțin Zn sînt cunoscute:

(5) $\Delta H_f^0(SO_2) = -70{,}96$ kcal/mol,

(6) $\Delta H_f^0(SO_3) = -94{,}45$ kcal/mol.

Entalpiile de formare a substanțelor simple în stare standard sînt nule. Matricea reacțiilor are forma

		ZnS	ZnO	SO_2	SO_3	$ZnSO_4$
	1	1				
	2	−2	2	2		
$\Gamma_1 =$	3		−1		−1	1
	4		1			
	5			1		
	6				1	

iar vectorul-coloană al necunoscutelor ΔH_f^0 şi vectorul-coloană al entalpiilor cunoscute ale reacţiilor $\mathbf{\Delta H^0}$ au forma

$$\mathbf{\Delta H_f^0} = \begin{Vmatrix} \Delta H_f^0(ZnS) \\ \Delta H_f^0(ZnO) \\ \Delta H_f^0(SO_2) \\ \Delta H_f^0(SO_3) \\ \Delta H_f^0(ZnSO_4) \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{\Delta H^0} = \begin{Vmatrix} -44{,}0 \\ -221{,}88 \\ -55{,}1 \\ -83{,}17 \\ -70{,}96 \\ -94{,}45 \end{Vmatrix}$$

Rangul matricii $\mathbf{\Gamma_1}$ este 5, numărul ecuaţiilor este 6. Folosind pentru rezolvare metoda celor mai mici pătrate, obţinem un sistem de ecuaţii normale de forma

$$\begin{Vmatrix} 5 & -4 & -4 & 0 & 0 \\ -4 & 6 & 4 & 1 & -1 \\ -4 & 4 & 5 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \mathbf{\Delta H_f^0} = \begin{Vmatrix} 399{,}76 \\ -471{,}83 \\ -498{,}86 \\ -39{,}35 \\ -55{,}1 \end{Vmatrix},$$

a cărui soluţie este

$$\Delta H_f^0(ZnS) = -43{,}75, \qquad \Delta H_f^0(SO_2) = -71{,}21,$$
$$\Delta H_f^0(ZnO) = -83{,}42, \qquad \Delta H_f^0(SO_3) = -94{,}45,$$
$$\Delta H_f^0(ZnSO_4) = -232{,}97.$$

Acesta este un sistem selfconsistent de valori pentru entalpiile de formare.

Drept substanţe-cheie pentru acest sistem de reacţii se pot lua SO_2, SO_3, ZnS şi ZnO. Dacă valorile $\Delta H_f^0(SO_2)$ şi $\Delta H_f^0(SO_3)$ sînt determinate cel mai exact, aceste substanţe pot fi eliminate din sistemul de reacţii înlocuind pentru ele, în ecuaţii, valorile numerice ale entalpiilor de formare şi trecînd în partea dreaptă mărimile cunoscute astfel obţinute. Matricea $\mathbf{\Gamma}$ devine în acest caz

$\mathbf{\Gamma_2} =$

	ZnS	ZnO	$ZnSO_4$
1	1		
2	−2	2	
3		−1	1
4		1	

iar vectorii-coloană $\mathbf{\Delta H}_f^0$ şi $\mathbf{\Delta H}^0$ capătă forma

$$\mathbf{\Delta H}_f^0 = \begin{Vmatrix} \Delta H_f^0(ZnS) \\ \Delta H_f^0(ZnO) \\ \Delta H_f^0 ZnSO_4) \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{\Delta H}^0 = \begin{Vmatrix} -\ 44{,}0 \\ -\ 79{,}96 \\ -\ 149{,}55 \\ -\ 83{,}17 \end{Vmatrix}.$$

Sistemul de ecuaţii normale din metoda celor mai mici pătrate,

$$\begin{Vmatrix} 5 & -4 & 0 \\ -4 & 6 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \mathbf{\Delta H}_f^0 = \begin{Vmatrix} 115{,}92 \\ -157{,}59 \\ -149{,}55 \end{Vmatrix},$$

are soluţiile

$$\Delta H_f^0(ZnO) = -\ 83{,}53,$$
$$\Delta H_f^0(ZnS) = -\ 43{,}64,$$
$$\Delta H_f^0(ZnSO_4) = -\ 233{,}08.$$

Aceste soluţii pot fi considerate ca un set selfconsistent de entalpii de formare a combinaţiilor zincului, care se întîlnesc în sistemul de reacţii folosit în calcul. Înlocuind valorile $\mathbf{\Delta H}_f^0$ calculate în ecuaţiile cu matricea iniţială $\mathbf{\Gamma}_2$, obţinem vectorul abaterilor, $\mathbf{V} = \mathbf{\Delta H}^0$ (calc.) — $\mathbf{\Delta H}^0$ (exp.):

$$\mathbf{V}^T = (0{,}36;\ 0{,}18;\ 0{,}00;\ -\ 0{,}36),$$

ale cărui componente pot fi folosite pentru introducerea factorilor ponderali în metoda celor mai mici pătrate.

În încheiere, observăm că procedeul de obţinere a entalpiilor de formare selfconsistente a fost folosit în lucrarea lui Guest, Pedley şi Horn [5] pentru prelucrarea datelor experimentale ale entalpiilor de formare pentru un număr mare de combinaţii care conţin bor.

BIBLIOGRAFIE

1. CODATA Bulletin. International Council of Scientific Unions. Committee on Data for Science and Technology, Paris, 1967—1979.
2. KARAPETIANŢ M.H., *Primerî i zadaci po himiceskoi termodinamike*, Rosvuzizdat, Moscova, 1963.
3. LAZUNOV A.V., *Kriterii lineinoi nezavisimosti uravnenii himiceskih reakţii*, Jurnal fiziceskoi himii, 40 (5), 1136—1140 (1966).
4. FILIPPOV G.G., ERLÎKINA M.E., *Lineinaia stehiometria himiceskih prevraşcenii* Uspehi himii, 62(4), 569—584 (1973).
5. GUEST M.F., PEDLEY J.B., HORN M., *Analysis by Computer Thermochemical Data of Boron Compounds*, J. Chem. Thermodynamics, 1, 345—352 (1969).

Capitolul 2

METODE ADITIVE DE CALCUL AL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE

Matricea atomică, scrisă pentru o mulțime oarecare de compuși chimici folosind formulele brute ale acestora, reprezintă un mijloc comod de a exprima compoziția compușilor în cazul rezolvării multor probleme (alcătuirea ecuațiilor bilanțului de materie, scrierea sistemului general de ecuații ale echilibrului chimic etc.). Există totuși un mare număr de probleme în care folosirea formulelor brute este insuficientă. Aceste probleme sînt legate în primul rînd de examinarea unei mulțimi de compuși alcătuiți dintr-un număr relativ mic de elemente și care se caracterizează prin particularitățile lor structurale. Astfel, la studiul unor compuși organici, mulțimea de compuși organici poate include numai pe cele care conțin H, C și N și totuși diversitatea de compuși rămîne foarte mare. Practic este imposibil să se discute despre acestea folosind numai formulele lor brute. Trebuie să se recurgă la un limbaj mai detaliat, în particular să se separe diferite șiruri de compuși construiți conform unor principii generale, să se separe diferiți izomeri structurali etc. Pentru exprimarea compușilor chimici din fiecare șir se construiesc matrici care redau clar faptul că atomii anumitor elemente intră în fiecare moleculă și, de asemenea, modul cum sînt acești atomi legați între ei, cum sînt dispuși în seria de activitate chimică. Construirea unor astfel de matrici (matrici topologice) este foarte comodă la analiza felului de compuși chimici care se pot întîlni într-un șir dat de compuși. Totuși, caracterizînd fiecare compus prin matricea sa, de multe ori obținem pe de o parte un surplus de informații și un aparat destul de voluminos, pe de altă parte, un aparat care nu este necesar pentru toate problemele. De obicei se alege o variantă de mijloc: se renunță la formule brute, dar nu se folosește o detaliere atît de amănunțită cum o dau matricile topologice. Această variantă este legată de evidențierea în moleculele unei serii a unor fragmente structurale sau verigi, al căror număr este determinat pentru fiecare moleculă. Fragmentele structurale de fiecare tip în moleculele unei serii date se presupun aceleași. În funcție de gradul de detaliere a clasificării fragmentelor

și de domeniul ocupat de fragment în molecula în care el se află, se obține o descriere mai mult sau mai puțin amănunțită a moleculei. Din acest punct de vedere, formulele brute reprezintă o variantă foarte simplificată a clasificării elementelor structurale: drept elemente structurale se aleg numai atomii de un anumit tip din moleculă, independent de poziția în care se află ei în seria de acțiune chimică și se dă numai numărul de atomi ai diferitelor elemente care intră în moleculă. Pe de altă parte, lucrul cu matrici topologice reprezintă cea mai amănunțită clasificare, deoarece în acest caz fiecare moleculă participă practic ca un fragment structural de sine stătător. Asupra diferitelor clasificări ale fragmentelor structurale ne vom opri mai jos.

Presupunem că este dată o clasificare oarecare a fragmentelor structurale. Să vedem cum se reflectă acest fapt în reprezentarea algebrică a unui anumit compus chimic. La folosirea formulelor brute avem:

$$A_i = \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j, \tag{2.1}$$

unde A_i și B_j sînt simboluri ale moleculei și atomului respectiv, iar β_{ij} sînt elementele matricii atomice. La utilizarea unei clasificări mai detaliate, obținem aceeași egalitate:

$$A_i = \sum_{l=1}^{N} n_{il} \widetilde{B}_l \tag{2.2}$$

unde $\widetilde{B}_l$ este acum simbolul elementului structural, iar n_{il} — numărul de elemente structurale din molecula cu indicele i. Mulțimea de molecule $\{A_i\}$ $(i = 1, 2, \ldots, M)$ este caracterizată în cazul acestei clasificări prin *matricea structurală* $\mathfrak{N}$, cu elementele n_{il}, care, prin analogie cu matricea $\boldsymbol{\beta}$, poate fi numită și matrice atomică, deoarece fragmentele structurale joacă rolul „atomilor“ din care este constituită molecula. La examinarea reacțiilor se poate introduce matricea stoichiometrică

$$\sum_{i=1}^{M} \alpha_{ki} A_i = 0 \tag{2.3}$$

și, înlocuind în expresia (2.2), se scrie „reacția“ pentru elementele structurale:

$$\sum_{i,l} \alpha_{ki} n_{il} \widetilde{B}_l = 0. \tag{2.4}$$

O particularitate a acestui mod de scriere este că, spre deosebire de egalitatea $\boldsymbol{\alpha\beta} = 0$, nu putem scrie $\boldsymbol{\alpha}\mathfrak{N} = 0$, deoarece în acest caz nu este operantă legea conservării numărului de fragmente structurale. Se conservă numai numărul de atomi din fiecare element, deoarece numai anumite combinații liniare ale coloanelor matricii $\boldsymbol{\alpha}\mathfrak{N}$ se anulează.

Această particularitate introduce unele complicații, deși, așa cum ne putem convinge, acestea nu sînt prea serioase. În cazul unui astfel de procedeu se păstrează teoremele legate de rangul matricii atomice. Teoremele privind rangul matricii stoichiometrice suferă o modificare (vezi partea II, cap. 1, § 3). Pe de altă parte apar perspective interesante noi pentru studiul funcțiilor liniare peste spațiul componentelor moleculare și peste spațiul fragmentelor structurale.

1. Spațiul fragmentelor structurale, spațiul reacțiilor și funcțiile liniare definite peste acestea. Metode aditive

Fragmentele structurale pot fi examinate ca elemente ale unui spațiu vectorial $\mathcal{R}_N$ oarecare. Introducem un vector-coloană al cărui fiecare element corespunde unui element structural determinat $\widetilde{B}_l$,

$$\mathbf{B} = \begin{Vmatrix} \widetilde{B}_1 \\ \widetilde{B}_2 \\ \vdots \\ \widetilde{B}_N \end{Vmatrix}, \tag{2.5}$$

Componentelor moleculare le va corespunde ca și mai înainte vectorul **A**, astfel că egalitatea (2.2) poate fi exprimată matricial sub forma

$$\mathbf{A} = \mathcal{N}\,\mathbf{B}. \tag{2.6}$$

În multe lucrări s-a arătat că, de regulă, fiecărei proprietăți fizico-chimice naturale a unui fragment structural i se poate pune în corespondență o mărime parțială a acestei proprietăți, astfel ca la sumarea peste toate fragmentele se obține aproximativ proprietatea mai sus amintită a fiecărui compus chimic. O fundamentare amănunțită a unui astfel de procedeu a fost dată în lucrările lui V.M. Tatevski și a colaboratorilor săi, atît pe baza reprezentărilor teoriei clasice a structurii, cît și pe baza diferitelor aproximări din mecanica cuantică (vezi de ex. [5]). Pentru aflarea unei proprietăți a unei substanțe, proprietățile parțiale se sumează, iar dacă există cîteva fragmente asemănătoare, proprietățile se înmulțesc cu numărul acestor fragmente, ceea ce permite să se introducă funcții liniare de numărul de elemente structurale:

$$y(A_i) = \sum_l n_{il}\, x(B_l), \tag{2.7}$$

unde simbolul y indică o proprietate oarecare. În cazul general, se poate scrie

$$x(B_l + B_m) = x(B_l) + x(B_m), \quad x(\gamma B_l) = \gamma x(B_l), \tag{2.8}$$

unde γ este un număr real oarecare.

Dacă există o mulţime de substanţe $\{A_i\}$ alcătuite dintr-un şir de fragmente structurale, pentru proprietăţile y_i avem sistemul de egalităţi (2.7). Considerăm că mărimile y_i sînt măsurate experimental. Acest sistem poate fi considerat atunci ca un sistem de ecuaţii pentru determinarea mărimilor x_l:

$$\begin{aligned} n_{11}x_1 + n_{12}x_2 + \ldots + n_{1N}x_N &= \tilde{y}_1, \\ n_{21}x_1 + n_{22}x_2 + \ldots + n_{2N}x_N &= \tilde{y}_2, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad & \vdots \\ n_{M1}x_1 + n_{M2}x_2 + \ldots + n_{MN}x_N &= \tilde{y}_M, \end{aligned} \tag{2.9}$$

unde din motive de simplitate am introdus notaţiile $x_l \equiv x(B_l)$ şi $y_i \equiv y(A_i)$. În general, sistemul (2.9) este incompatibil pentru $M > N$. Cauza acestui fapt o constituie, în primul rînd, caracterul aproximativ al reprezentării (2.7) a proprietăţii fizico-chimice sub formă de funcţie liniară de numărul elementelor structurale, iar în al doilea rînd, inexactitatea însăşi a mărimilor $\tilde{y}_i$, care sînt determinate cu o anumită eroare experimentală.

Pentru găsirea mărimilor x_l se pot izola în sistemul (2.9) ecuaţii liniar independente (ecuaţii de bază), al căror număr este egal cu rangul matricii $\mathfrak{N}$. Fie acestea primele r ecuaţii:

$$\sum_{l=1}^{N} n_{il}\, x_l = \tilde{y}_i \quad (i = 1, 2, \ldots, r).$$

Dacă $N > r$, atunci lăsăm în partea stîngă numai acele mărimi x_1 pentru care determinantul matricii compuse din numerele n_{il} este diferit de zero:

$$\sum_{l=1}^{r} n_{il}\, x_l = \tilde{y}_i - \sum_{m=r+1}^{N} n_{im}\, x_m \quad (i = 1, 2, \ldots, r).$$

Rezolvînd acest sistem, găsim pe x_l $(l = 1, 2, \ldots, r)$ ca funcţii de parametrii arbitrari x_m $(m = r + 1, \ldots, N)$. Deoarece pentru toţi ceilalţi compuşi chimici

$$A_j = \sum_l n_{jl} B_l = \sum_{i=1}^{r} \lambda_{ji} A_i = \sum_{i,l} \lambda_{ji} n_{il} B_l \quad (j = r + 1, \ldots, M),$$

rezolvînd sistemul

$$\sum_{i=1}^{r} (\lambda_{ji} n_{il} - n_{jl}) = 0$$

în raport cu λ_{ji}, găsim coeficienţii λ_{ji} care permit, cu ajutorul egalităţii

$$y_j = \sum_i \lambda_{ji} \widetilde{y}_i = \sum_{i,l} \lambda_{ji} n_{il} x_l,$$

să se poată afla mărimea y_j pentru orice moleculă cu $j = r+1, ..., M$.

Un astfel de procedeu de calcul, deşi folosit destul de des, are două neajunsuri esenţiale:

1) erorile experimentale ale mărimilor $\widetilde{y}_i$ din ecuaţiile de bază intră în întregime în valoarea căutată pentru y_j, iar pe măsura creşterii numărului de fragmente structurale eroarea se acumulează ca funcţie liniară de aceste numere;

2) ca urmare a caracterului aproximativ al dependenţei liniare, la trecerea la alţi compuşi apare o eroare sistematică a aproximării.

Mult mai raţional este să se folosească un alt procedeu, în care mărimile x_l se calculează din punctele experimentale pentru un mare număr de compuşi chimici ($M \gg N$), astfel că are loc o mediere sistematică a erorilor de determinare a mărimilor x_l. După o astfel de determinare a mărimilor x_l, cu ajutorul unei ecuaţii de tip (2.7) se poate calcula proprietatea dată, pentru orice compus din clasa examinată.

Metodele care folosesc reprezentarea unei proprietăţi fizico-chimice oarecare sub forma unei funcţii de numărul elementelor structurale se numesc *metode aditive*. Fiecare metodă (sau schemă) de acest fel este semiempirică, deoarece pentru determinarea valorilor x_l se foloseşte un set de valori experimentale ale proprietăţii respective pentru nişte compuşi reprezentativi din serie.

În prezent este cunoscut un mare număr de scheme de calcul semiempirice. Ele permit să se calculeze mărimea unor proprietăţi fizico-chimice diverse cu gradul de exactitate dorit. Dintre acestea fac parte de exemplu metodele lui Zahn [25], Souders şi Franklin [16, 17, 23] Laidler [19, 20], Bernstein [13, 14], Allen [12, 18], Benson şi Buss [6,7] Tatevski [4] şi altele. Principiul general al acestora este reprezentarea proprietăţilor fizico-chimice sub forma unei sume de proprietăţi parţiale, care se datoresc diferitelor fragmente. Deosebirile între ele apar în primul rînd din alegerea fragmentelor structurale şi din clasificarea lor. Drept fragmente se pot alege atomi, grupări de atomi, legături chimice (prin acestea se înţeleg perechi de atomi vecini), colectivităţi de legături etc. Se ia astfel în considerare înconjurarea mai apropiată sau mai depărtată a unui atom sau a unei legături, interacţiunea diferiţilor atomi sau grupări de atomi îndepărtaţi unul de altul în seria de activitate chimică etc.

Separarea în fragmente anumite și introducerea unei clasificări depinde de considerentele fizice după care ne conducem la rezolvarea problemei și de exactitatea pe care o pretindem schemei propuse. Diferitele scheme de calcul pot lua în considerare efectele de interacțiune între atomii din moleculă cu o precizie diferită. În funcție de clasificare, formula de calcul (2.7) conține un număr diferit de constante (mărimi parțiale) x_i, pentru determinarea cărora se cere un număr diferit de puncte determinate experimental.

De subliniat că metodele aditive de calcul permit să se evite determinarea experimentală a multor proprietăți fizico-chimice, pentru un mare număr de substanțe, fapt care are o valoare practică foarte mare. Determinările experimentale necesită deseori un volum de muncă foarte mare, ca urmare a dificultății de a obține și de a purifica unele substanțe și de a măsura cu precizie proprietățile însele. În afară de aceasta, evaluarea preliminară a proprietăților ușurează și orientează lucrul experimentatorului spre căutarea unor compuși cu caracteristici date. Estimarea teoretică a proprietăților fizico-chimice constituie într-o anumită măsură o verificare (prin coincidența dintre valorile calculate și cele experimentale) a formulei atribuite structurii chimice a compusului respectiv. Nu trebuie să uităm că stabilirea legăturii dintre proprietățile substanțelor și structura moleculelor acestora este una din cele mai importante probleme ale chimiei fizice, pentru rezolvarea căreia rezultatele calculelor creează o bază solidă în cadrul metodelor aditive.

Dintre proprietățile care pot fi aproximate printr-o funcție liniară de numărul fragmentelor structurale fac parte entalpia de formare a unei anumite substanțe din substanțe simple, entalpia de ardere, entropia, potențialul izobar, refracția moleculară, volumul molecular, polarizabilitatea medie, susceptibilitatea diamagnetică și altele. Un procedeu analog se folosește pentru calculul unor mărimi vectoriale și tensoriale, cum ar fi momentul dipolar și tensorul polarizabilității.

Calculul se efectuează pentru fiecare serie de molecule în condiții exterioare fixate, de exemplu la o anumită presiune și temperatură. Mărimile calculate se referă de obicei la un mol de substanță, astfel că mărimile parțiale x_i nu se referă la un singur fragment structural ci la numărul acestora, egal cu numărul lui Avogadro N_A; n_{ij} sînt numerele fragmentelor structurale dintr-o moleculă. Aceasta înseamnă că substanța se consideră a fi formată din molecule asemănătoare, cu structură mediată peste toate structurile diferite posibile, a căror existență este determinată de distribuția moleculelor la temperatura dată (și în alte condiții exterioare date) în raport cu diferite nivele energetice (de rotație, de vibrație). Prin modificarea condițiilor exterioare, mărimile parțiale se modifică, totuși principiul general rămîne — liniaritatea în raport cu numărul de elemente structurale se conservă.

La clasificarea elementelor structurale și la rezolvarea problemei privind pe cele care pot fi considerate asemănătoare, analiza se efec-

tuează pe baza datelor structurale moderne asupra moleculelor. Astfel, în toate cazurile cunoscute se urmărește o legătură clară între structura fiecărui fragment și înconjurarea lui în moleculă. Cunoscînd care este înconjurarea unui fragment în moleculă se poate prevedea destul de exact și structura acesteia. Deseori, înconjurarea fragmentului pentru o moleculă oarecare se poate stabili din formula structurală clasică a moleculei. De aceea, clasificarea fragmentelor structurale și calculul numărului lor se pot face de obicei pornind de la formula chimică structurală.

Să ne oprim mai detaliat asupra calculului diferitelor proprietăți. Numeroasele calcule ale entalpiilor de formare și ardere ale compușilor organici și organo-metalici folosind formulele liniare ale metodelor aditive au dat rezultate bune atît pentru starea gazoasă, cît și pentru starea lichidă a substanțelor. Aceasta a permis să se folosească metodele aditive pentru calculul entalpiilor de vaporizare ΔH^0_{vap} din relația

$$\Delta H^0_{vap,i} = \sum n_{ij} L_j, \qquad (2.10)$$

unde constantele L_j se calculează pentru intervale de temperatură determinate. Calcule concrete efectuate pentru alcani (vezi § 6) dau o concordanță pe deplin satisfăcătoare între valorile calculate și cele experimentale. Deoarece presiunea p a vaporilor saturați ai unei substanțe la o anumită temperatură (foarte diferită de cea critică) se determină din formula

$$\ln p_i = -\frac{\Delta H^0_{vap,i}}{RT} + B_i,$$

unde B_i este o constantă, atunci, scriind $\Delta H^0_{vap,i}$ în forma dată mai sus și presupunînd că o formulă analoagă este adevărată și pentru B_i:

$$B_i = \sum_j n_{ij} b_j,$$

obținem

$$\ln p_i = \sum_j n_{ij} \left(-\frac{L_j}{RT} + b_j \right) = \sum_j n_{ij} \bar{p}_j, \qquad (2.11)$$

adică tot o formulă liniară pentru calculul presiunii vaporilor saturați la o anumită temperatură a compușilor din seria examinată. Coeficienții p_j pot fi determinați pentru intervale de temperatură destul de largi, pe baza datelor experimentale, din presiunea vaporilor saturați.

Calculul volumelor moleculare din relația

$$V = \sum_j n_{ij} v_j,$$

care reproduce bine rezultatele și regulile experimentale, permite să se calculeze densitatea substanței din relația

$$d_4^{20} = \frac{M_i}{V_i^{20}} = \frac{M_i}{\sum_j n_{ij} v_j}, \tag{2.12}$$

unde M_i este masa moleculară, care este, evident, o funcție liniară (și anume exact liniară) de numărul elementelor structurale, iar V_i^{20} este volumul molar la 20°C al compusului cu indicele i. Pentru calculul densității avem nu o funcție exact liniară, ci una fracționar liniară. Un tip analog de expresie apare și în calculul temperaturii de fierbere la o presiune dată p_0:

$$T_{\text{fierbere}}(p_0) = \frac{\Delta H^0_{vap}}{B - \ln p_0} \quad \frac{\sum_j n_{ij} L_j}{\sum_j n_{ij} b_j - \ln p_0}.$$

Totuși, condițiile inițiale se păstrează: proprietățile cu ajutorul cărora se calculează proprietatea respectivă sînt funcții liniare de numărul fragmentelor structurale.

Expresii liniare se obțin și pentru diferite derivate ale funcțiilor termodinamice, de exemplu pentru capacitatea calorică,

$$c_{P,i} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P = \sum_j n_{ij} \frac{\partial H_i}{\partial T},$$

unde H_j este mărimea parțială a entalpiei de formare a fragmentului structural j. Deoarece $c_{P,i}$ se aproximează deseori printr-un polinom după puterile lui T, pentru fiecare coeficient al polinomului se obțin formule liniare analoage. Modificarea cu temperatura a entalpiilor reacțiilor chimice este determinată de mărimea $\sum_i \alpha_i c_{P,i}$, unde α_i sînt elementele liniei corespunzătoare din matricea stoichiometrică. Prin urmare și în acest caz metodele aditive se dovedesc a fi foarte folositoare.

Cele prezentate pe scurt și incomplet mai sus în legătură cu proprietățile fizico-chimice pentru care au fost folosite metode aditive sînt, sperăm, suficiente pentru a convinge cititorul asupra aplicabilității largi a acestor metode. Nu vom enumera alte proprietăți de tipul entropiilor standard ale substanțelor, al entalpiilor de polimerizare, al temperaturilor de vitrifiere a polimerilor etc., ci vom trece la încă o problemă interesantă, unde metodele aditive se dovedesc a fi adecvate, dar mai mult decît aceasta, își găsesc o nouă fundamentare a lor.

Folosirea metodelor aditive pentru calculul potențialului izobar permite să se calculeze constantele de echilibru pentru un mare număr

de reacții la care participă substanțe dintr-o serie dată. Deoarece pentru reacția k

$$\sum_i \alpha_{ki} A_i = 0,$$

iar constanta de echilibru a reacției pentru substanțe în stare standard satisface egalitatea

$$RT \ln K_{p,k} = -\Delta G^0 = \sum_i \alpha_{ki} \Delta G_i^0 = \sum_{i,j} \alpha_{ki} n_{ij} \ \Delta \overline{G}_j^0,$$

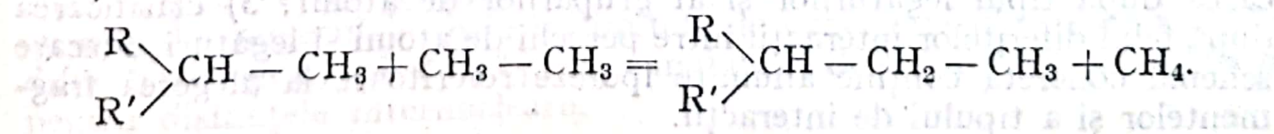
unde $\Delta \overline{G}_j^0$ este mărimea parțială a potențialului izobar pentru fragmentul structural j, avem

$$RT \ln K_{p,k} = \sum_j \left(\sum_i \alpha_{ki} n_{ij}\right) \Delta \overline{G}_j^0 = \sum_j \nu_{kj} \Delta \overline{G}_j^0, \tag{2.13}$$

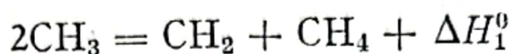
unde ν_{kj} sînt elemente ale matricii $\boldsymbol{\alpha}\mathcal{N}$ nu toate nule, spre deosebire de elementele matricii $\boldsymbol{\alpha\beta}$. Dacă drept elemente structurale s-ar fi ales pur și simplu atomii, s-ar fi obținut $K_p = 1$ pentru toate reacțiile substanțelor din seria respectivă, ceea ce este o mărturie pentru proasta aplicabilitate a acestei clasificări brute la calculul constantelor de echilibru. Pe de altă parte, o clasificare mai detaliată permite să se dea estimări reale pentru $\ln K_p$, deoarece în acest caz $\boldsymbol{\alpha}\mathcal{N} \neq 0$.

Compararea entalpiilor sau a potențialelor izobare ale diferitelor reacții ale compușilor dintr-o anumită clasă sau serie, cît și compararea constantelor de echilibru, permite să se aleagă pe cele pentru care mărimile corespunzătoare (ΔH^0, ΔG^0, sau $\ln K_p$) sînt apropiate. Dacă într-o clasificare oarecare a fragmentelor structurale, pentru anumite reacții se produce o aceeași modificare a fragmentelor structurale din compușii chimici, atunci mărimile ΔH^0 (sau ΔG^0, $\ln K_p$) se pot corela cu fragmentele structurale corespunzătoare, iar în cazul cercetării diferitelor reacții și subdivizării mărimilor ΔH^0 (ΔG^0, $\ln K_p$) la mărimi apropiate, se pot obține mărimile parțiale corespunzătoare pentru diferite fragmente structurale. Un astfel de procedeu permite ca, pe baza datelor asupra echilibrelor, să se treacă la clasificarea fragmentelor structurale și la stabilirea tipului acelor fragmente structurale care pot fi considerate ca asemănătoare. Procedeul a fost dezvoltat de Benson și Buss și a dus în esență la aceeași clasificare a fragmentelor structurale ca cea dezvoltată în lucrările lui Tatevski și ale colaboratorilor săi.

Pentru ilustrare vom da un exemplu simplu. Să examinăm clasa alcanilor și fie următoarea clasificare a elementelor structurale: CH_4 (n_0), CH_3 (n_1), CH_2 (n_2), CH (n_3) și C (n_4) (simplificarea constă în modul în care s-a făcut clasificarea). Să examinăm mărimea ΔH^0 pentru reacțiile de tipul



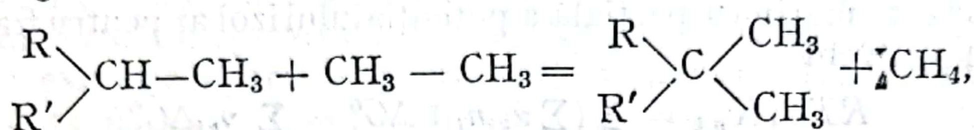
Independent de R și R', caracteristice pentru aceste reacții sînt următoarele valori: $\Delta n_2 = \Delta n_0 = 1$, $\Delta n_1 = -2$, unde Δn_i este variația numărului fragmentelor corespunzătoare. Dacă mărimile ΔH^0 pentru aceste reacții sînt apropiate, atunci formal li se poate pune în corespondență o medie ΔH_1^0 a acestora pentru următoarea reacție ipotetică:



$$2CH_3 = CH_2 + CH_4 + \Delta H_1^0$$

(CH_2 și CH_3 sînt fragmente și nu molecule izolate!).

Analog, dacă mărimile ΔH^0 sînt apropiate pentru reacțiile

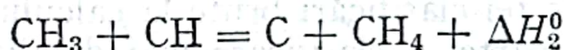


$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH-CH_3 + CH_3-CH_3 = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + CH_4,$$

și observînd că pentru acestea

$$\Delta n_0 = -1, \quad \Delta n_4 = -1, \quad \Delta n_3 = +1 \text{ și } \Delta n_1 = 1,$$

atunci se poate atribui o mărime mediată ΔH_2^0 pentru reacția ipotetică



$$CH_3 + CH = C + CH_4 + \Delta H_2^0$$

etc. După ce au fost puse în evidență reacțiile ipotetice corespunzătoare, se pot calcula mărimile parțiale ΔH^0 pentru diferite fragmente structurale.

Într-un astfel de procedeu, variabilele n_{ij} din formulele liniare au sensul de elemente ale matricii stoichiometrice a reacțiilor dintre fragmente structurale și nu de elemente ale matricii atomice.

2. Diferite clasificări ale elementelor structurale și dependența liniară dintre elementele structurale în molecule

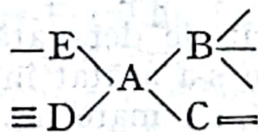
Clasificarea fragmentelor structurale se efectuează de obicei pe baza analizei datelor asupra structurii geometrice a moleculelor dintr-o serie și a reprezentărilor privind caracterul interacției dintre diferite grupări structurale din moleculă. De asemenea, clasificarea se poate face pe baza analizei variației funcțiilor termodinamice în cazul reacțiilor dintre moleculele din serie, în particular în cazul reacțiilor de disproporționare. În majoritatea lucrărilor publicate se folosește una din cele trei direcții date mai jos: 1) clasificarea după tipul atomilor; 2) clasificarea după tipul legăturilor și al grupărilor de atomi; 3) clasificarea după felul diferitelor interacții între perechi de atomi și legături. Fiecare schemă concretă conține anumite ipoteze referitoare la alegerea fragmentelor și a tipului de interacții.

La descompunerea moleculelor în fragmente separate există totuși un element de arbitrar, ceea ce duce la un număr foarte mare de scheme de calcul, cu un grad de temeinicie diferit. Unele dintre acestea sînt echivalente integral sau într-o mare măsură, ceea ce face să nu fie necesară examinarea tuturor acestor metode. Celor care doresc să le cunoască li se pot recomanda lucrările [1, 2, 8, 9]. Mai jos ne vom opri asupra cîtorva dintre metode, deși nu sîntem interesați în analiza amănunțită a fiecăreia dintre ele. În această expunere ele vor juca mai curînd un rol ilustrativ.

Principiile clasificării elementelor structurale sînt redate sistematic în lucrările lui Tatevski și colaboratorilor săi, precum și în cele ale lui Benson și colaboratorilor săi.

În metoda lui Tatevski, clasificarea elementelor structurale se face plecînd de la regularitățile în structura geometrică a moleculelor. În acest scop este necesară o analiză a materialului experimental legat de structura moleculelor compușilor studiați. Pentru majoritatea compușilor chimici lipsesc astfel de date structurale. Analizînd datele cunoscute despre moleculele studiate și observînd unele regularități în aceste date, din generalizarea lor se pot trage concluzii cu un anumit grad de exactitate și pentru alte molecule pentru care datele structurale lipsesc parțial sau complet, sau nu prezintă încredere. Chiar dacă datele structurale sînt insuficiente pentru obținerea unor concluzii finale asupra echivalenței elementelor structurale, analiza poate da informații prețioase care permit să se facă, cel puțin preliminar, o partiție a elementelor structurale în elemente echivalente. Astfel analiza datelor structurale, în special în cazul unui număr mare de date care prezintă încredere, permite să se clasifice elementele structurale în mod judicios.

Materialul acumulat pînă în prezent asupra regularităților în structura geometrică a moleculelor din diferite serii de compuși permite să se considere ca fiind echivalente acele elemente structurale în care atomii componenți posedă o aceeași individualitate chimică (în sensul teoriei clasice a structurii), astfel încît valența și distribuția legăturilor (stările de valență) în atomul central A al elementului structural

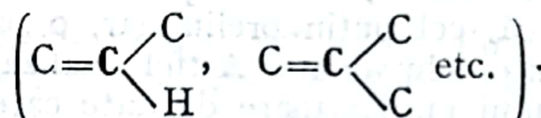


și în atomii B, C, D, E legați direct de acesta, precum și multiplicitatea legăturilor corespunzătoare și ordinea succesiunii atomilor legați direct cu cel central, sînt asemănătoare. Prin „suprapunerea" unor astfel de elemente structurale din diferite molecule sau dintr-o aceeași moleculă, se pot reconstitui molecule mari, în care pozițiile atomilor coincid cu cele din moleculele reale în limitele de exactitate oferite de metoda difracției de electroni: 2—3° pentru unghiurile de valență și 0,01—0,02 Å pentru distanțele internucleare.

În metoda lui Tatevski se pot alege drept elemente structurale atomi sau legături, ţinînd seama de înconjurarea lor cea mai apropiată, adică luînd în considerare atomi şi legături vecine cu atomul sau legătura dată, fie direct, fie prin mijlocirea altor legături. Dacă pentru clasificare se iau în considerare numai atomi şi legături legate direct cu atomul central sau cu legătura centrală, se spune că s-a luat în considerare înconjurarea primară, dacă se iau în considerare atomi separaţi prin legături de atomul central, se spune că s-a luat în considerare înconjurarea secundară etc. În funcţie de luarea în considerare a uneia sau alteia dintre aceste înconjurări, metoda permite diferite aproximări:

a) o schemă de aproximare care ia în considerare atomi, dar nu şi înconjurarea lor; în această schemă se ţine seama de natura chimică, valenţa, multiplicitatea şi distribuţia legăturilor numai pentru atomul dat (de exemplu, $-\!\!>\!C-$, $>\!C-$, $\equiv C-$);

b) o schemă care ia în considerare atomi şi înconjurarea lor primară, în care se are în vedere setul de caracteristici indicat la punctul *a*) nu numai pentru atomul central al elementului structural, ci şi pentru atomii legaţi direct de acesta, cît şi dispunerea lor în jurul atomului central (de exemplu, pentru acelaşi atom $>\!C-$ din schema *a*) apar următoarele forme diferite:



În mod analog se obţin scheme structurate pe atomi în care se ia în considerare înconjurarea secundară sau terţiară şi scheme structurate pe legături excluzînd înconjurarea sau cu luarea în considerare a înconjurării primare, secundare etc.

Formulele de calcul pentru fiecare clasificare au forma generală

$$y_i = \sum_{j=1}^{N} n_{ij} x_j.$$

Exactitatea lor depinde de cît de detaliată s-a făcut clasificarea elementelor structurale. Aşa cum s-a arătat în lucrarea [26], (vezi de asemenea § 3), o aproximare cu un mare număr de constante (adică o clasificare mai detaliată a elementelor structurale) dă o formulă de calcul mai exactă pentru $M \gg N$ (M — numărul de compuşi pentru care este cunoscută valoarea experimentală a proprietăţii, N — numărul de constante în formula de calcul). Totuşi o clasificare prea detaliată are neajunsurile sale, deoarece se dovedeşte că pentru un N fixat şi $M \sim N$, eroarea medie pătratică a calculului creşte odată cu creşterea lui N.

În afară de aceasta, folosirea unei variante de calcul prea detaliată (folosirea unor aproximări prea înalte) nu are sens, din motivul că pentru majoritatea claselor de compuşi datele experimentale sînt puţine

și deseori inexacte. De aceea, constantele determinate într-o astfel de aproximare sînt puțin certe. Astfel, prezența unui număr mic de date, dintre care o parte sînt inexacte, obligă să se folosească formule de calcul cu aproximări mai joase, incluzînd un număr comparativ mic de constante care trebuie determinate.

Cea mai folositoare este în prezent schema structurată pe atomi și înconjurarea lor primară sau, cum se mai spune, schema pe subtipuri de atomi. De regulă, ea conduce la un număr mic de constante și permite în cazul unui material experimental acumulat să se determine suficient de exact constantele din formulele de calcul. Aplicarea concretă a acestei scheme pentru un număr mare de compuși diferiți a fost demonstrată în lucrarea [3]. Deocamdată se poate folosi o clasificare mai detaliată numai pentru alcani și anume schema structurată pe legături, cu luarea în considerare a înconjurării primare.

În cazul în care în structura moleculelor se observă anumite anomalii și abateri de la regularitățile generale, de exemplu cauzate de impedimente sterice, în fiecare schemă structurată pe atomi ținînd seama de înconjurarea primară, pot fi introduse fragmente structurale extinse. Aceasta nu numai că nu contrazice principiile generale de construire a schemelor de calcul în metoda lui Tatevski ci, din contra, rezultă din aceste principii.

Metoda lui Benson și Buss [6, 7], care se deosebește de metoda lui Tatevski prin premisele sale duce la aceleași scheme de calcul. Așa cum s-a arătat în paragraful precedent, baza construirii clasificării o constituie cercetarea diferitelor reacții, de exemplu, a reacțiilor de disproporționare între compușii din clasa considerată.

În metoda lui Zann [25], proprietatea fizico-chimică se reprezintă ca sumă a unor mărimi care revin la diferite legături și perechi de legături vecine, care au un atom comun, adică la fragmente structurale de tip A—B și A—B—C.

În metoda lui Allen [12, 18] se folosește o clasificare asemănătoare, drept elemente structurale fiind alese legături și ținîndu-se seama de interacția dintre atomi vecini nelegați. Totuși, în acest caz se ia în considerare și posibilitatea unei izomerii de rotație a diferitelor fragmente structurale.

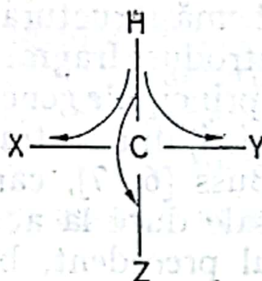
În metoda lui Souders-Franklin [16, 17, 23], elementele structurale considerate sînt radicali și diferite grupări funcționale de tipul CH_3, CH_2, CH, OH, COH etc. Sumarea se face peste numărul acestor grupe. După cum se va arăta în paragraful următor, acest procedeu este înrudit cu metoda lui Tatevski în care se folosește schema structurată pe atomi și se ține seama de înconjurarea primară.

În metoda lui Laidler [19, 20], clasificarea elementelor structurale nu este făcută uniform. De exemplu pentru alcani toate legăturile C—C se consideră echivalente, iar pentru legăturile C—H se ia în considerare înconjurarea primară a atomului C.

Metoda lui Bernstein [13, 14] se bazează pe clasificarea interacțiilor între perechi de atomi direct legați sau dispuși peste unul și peste doi

în seria legăturilor chimice. Pentru a lua în considerare izomeria de rotaţie se introduc constante suplimentare care nu au sensul direct al interacţiilor între perechi de atomi.

O particularitate care apare practic întotdeauna la o clasificare destul de detaliată a elementelor structurale este aceea că numerele elementelor structurale nu sînt toate liniar independente. Să luăm ca exemplu metoda lui Zahn şi să scriem fragmentele structurale posibile în această metodă pentru cea mai simplă clasă de compuşi — alcanii: C—H, C—C, H—C—H, H—C—C şi C—C—C. Numărul acestor fragmente structurale în molecula cu indicele i îl notăm cu n_{i1}, n_{i2}, n_{i3}, n_{i4}, şi respectiv n_{i5}. Pentru a clarifica dacă aceste numere sînt sau nu legate între ele, observăm în primul rînd că fiecare atom C din alcani are patru legături. Dacă există cel puţin o legătură C—H, atunci în calculul numărului de fragmente structurale H—C—H şi H—C—C aceasta este luată în considerare de trei ori:



unde X, Y, Z înseamnă fie un atom C, fie un atom H. Cele trei fragmente structurale în care intră această legătură sînt notate cu săgeţi. Fiecare fragment H—C—C conţine o legătură C—H şi fiecare fragment H—C—H, două legături C—H. Este evident că

$$3n_{i1} = 2n_{i3} + n_{i4}$$

sau

$$3n_{i1} - 2n_{i3} - n_{i4} = 0, \qquad (2.14)$$

adică pentru orice moleculă de alcan unul dintre numerele n_{i1}, n_{i3}, n_{i4} se poate exprima prin celelalte două conform egalităţii (2.14). Dacă se efectuează o analiză mai atentă se poate arăta că

$$2n_{i5} + n_{i4} = 6n_{i2},$$

astfel că pentru orice moleculă de alcan, două dintre numerele n_{i1}, n_{i2}, n_{i3}, n_{i4} şi n_{i5} pot fi exprimate prin celelalte trei, cu ajutorul unor relaţii valabile independent de modul în care a fost dată molecula concretă.

Procedeul expus mai sus de găsire a dependenţelor liniare are un caracter destul de particular. În cazul general, la o clasificare oarecare a elementelor structurale cea mai simplă metodă de obţinere a dependenţelor liniare este scrierea matricii structurale pentru un număr destul de mare de compuşi, găsirea rangului şi separarea coloanelor liniar dependente. Pe această cale nu există însă garanţia că relaţiile

liniare obținute sînt generale pentru toată clasa examinată sau sînt particulare, caracteristice numai pentru mulțimea de compuși scriși. Pentru a stabili care relații sînt generale și care particulare, este necesară o analiză ulterioară pe baza informațiilor existente asupra structurii moleculelor și pe baza teoriei clasice a structurii compușilor chimici.

Pe de altă parte, relațiile liniare pot fi obținute și pe cale analitică. În primul rînd, aceasta se referă la diferite variante ale metodei lui Tatevski, care se caracterizează printr-o alcătuire logică clară și unitară. Ideea de bază în stabilirea relațiilor liniare se reduce aici la următoarele. Schemele cu luarea în considerare a înconjurării de ordinul n sînt „introduse" în schemele cu înconjurare de ordinul $n + 1$, în sensul că fragmentele structurale ale celor dintîi se obțin din fragmentele structurale ale ultimei scheme prin îndepărtarea înconjurării de ordinul $n + 1$, astfel că numărul de fragmente structurale ale celor dintîi se obțin însumînd numerele de fragmente structurale din ultima schemă care au unul și același „miez", incluzînd atomul central și înconjurările primară, secundară etc., pînă la înconjurarea de ordinul n. Schemele structurate pe atomi, care țin seama de înconjurarea de ordinul n, sînt „introduse" în acest sens în schemele structurate pe legături care țin seama de aceeași înconjurare de ordinul n. Avem astfel succesiunea: atomii fără considerarea înconjurării $\subset$ legături fără considerarea înconjurării $\subset$ atomi considerînd înconjurarea primară $\subset$ legături considerînd înconjurarea primară $\subset$ ... atomi considerînd înconjurarea de ordinul $n \subset$ legături considerînd înconjurarea de ordinul $n \subset \ldots$. În această succesiune, fragmentele structurale din fiecare schemă includ fragmentele structurale din schema precedentă.

În schema structurată pe atomi în care se ține seama de înconjurarea de ordinul n, există informații complete asupra legăturilor, ținînd seama de înconjurarea de ordinul n, iar unul dintre atomii „centrali" ai acestei legături (care leagă direct doi atomi „centrali") este atomul central din schema inițială. Pe de altă parte, tot această legătură va intra în încă un fragment structural (și numai unul) al schemei structurate pe atomi, iar atomul central al acestui fragment va fi al doilea atom „central" al legăturii date în care se ține seama de înconjurarea de ordinul n. Dacă atomii „centrali" ai acestei legături sînt diferiți, adică dacă avem de-a face cu două fragmente structurale diferite ale schemei structurate pe atomi în care se ține seama de înconjurarea de ordinul n, numărul de legături de tipul dat, calculat pe un atom „central" al legăturii, trebuie să fie egal cu numărul acestor legături, calculat pe celălalt atom „central" al legăturii. Această egalitate va da relația liniară necesară dintre numerele fragmentelor structurale ale schemei structurate pe atomi, ținînd seama de înconjurarea de ordinul n. Fiecărei legături formate de o pereche de atomi diferiți, ținînd seama de înconjurarea de ordinul n, îi corespunde propria dependență liniară și fiecare dintre legături conține în mod evident astfel de fragmente structurale care nu se întîlnesc în alte dependențe liniare. Rangul matricii

alcătuite din coeficienţii corespunzători fragmentelor structurale în dependenţele liniare este egal cu numărul relaţiilor obţinute, adică cu numărul diferitelor forme de fragmente structurale ale legăturilor, ţinînd seama de înconjurarea de ordinul n, formate de diferite fragmente structurale ale atomilor ţinînd seama de aceeaşi înconjurare de ordinul n. Dacă atomii (ţinînd seama de înconjurarea de ordinul n) care formează legătura dată sînt asemănători, atunci egalitatea dintre numerele de legături calculate pe primul şi pe cel de-al doilea atom „central" se transformă în identitate, astfel că în această egalitate suma din stînga coincide în întregime cu suma din dreapta şi nu obţinem o relaţie liniară suplimentară.

Exemplu. Schema structurată pe atomi în care se ţine seama de înconjurarea primară, pentru clasa alchilaminelor. Există următoarele tipuri (fragmente structurale) de atomi ţinînd seama de înconjurarea primară:

Subtipul atomului	Numărul de subtipuri de atomi în moleculă	Subtipul atomului	Numărul de subtipuri de atomi în moleculă
1	2	3	4
H–C	n_1	H H–C–N H	n_7
H–N	n_2	H H–C–N N	n_8
H H–C–C H	n_3	H N–C–N N	n_9
H H–C–C C	n_4	N N–C–N N	n_{10} (2.15)
H C–C–C C	n_5	H H–C–N C	n_{11}
C C–C–C C	n_6	C H–C–N C	n_{12}
C C–C–N C	n_{13}	H >N–C H	n_{17}

1	2	3	4
H╲ C—C—N N╱	n_{14}	C╲ N—C H╱	n_{18}
C╲ C—C—N N╱	n_{15}	C╲ N—C C╱	n_{19}
N╲ C—C—N N╱	n_{16}		

Aici există trei legături, excluzînd înconjurarea:

$$H—C,\quad H—N \text{ și } C—N,$$

formate din diferite perechi de atomi H, C și N și pentru care se exclude înconjurarea. De aceea, există trei relații liniare:

a) pentru legăturile H—C

$$\underbrace{n_1}_{\substack{\text{numărul de legături}\\ \text{H—C, calculat pe}\\ \text{fragmentele structu-}\\ \text{rale ale atomului H}}} = \underbrace{3n_3 + 2n_4 + n_5 + 3n_7 + 2n_8 + n_9 + 2n_{11} + n_{12} + n_{14}}_{\substack{\text{numărul de legături H—C, calculat pe fragmentele structurale}\\ \text{ale atomului C ținînd seama de înconjurarea primară}}}$$

b) pentru legăturile H—N

$$\underbrace{n_2}_{\substack{\text{calculat pe fragmen-}\\ \text{tele structurale ale}\\ \text{atomului H}}} = \underbrace{2n_{17} + n_{18}}_{\substack{\text{calculat pe fragmen-}\\ \text{tele structurale ale}\\ \text{atomului N}}}$$

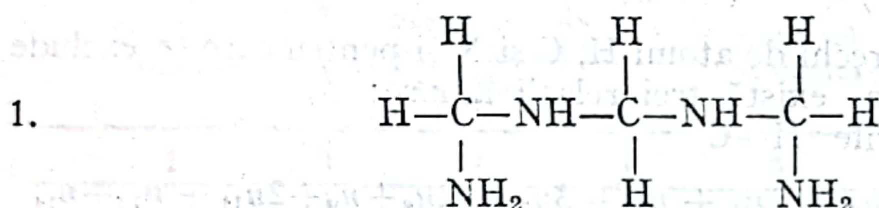
c) pentru legăturile C—N

$$\underbrace{n_7 + 2n_8 + 3n_9 + 4n_{10} + n_{11} + 2n_{14} + 2n_{15} + 3n_{16}}_{\text{calculat pe fragmentele structurale ale atomului C}} = \underbrace{n_{17} + 2n_{18} + 3n_{19}}_{\substack{\text{calculat pe fragmen-}\\ \text{tele structurale ale}\\ \text{atomului N}}}$$

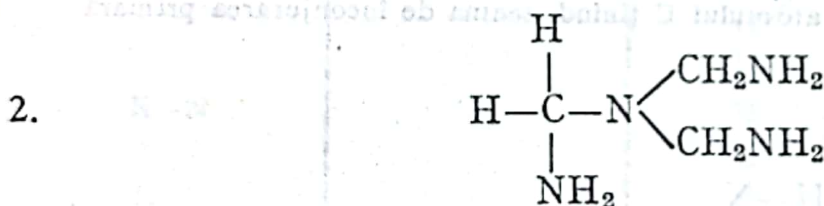
În fiecare din aceste relații există elemente structurale, care nu se întîlnesc în alte relații liniare: n_1 în *a*), n_2 în *b*) și, de exemplu, n_{10} și n_{19} în *c*).

În cazul general, alte relații liniare omogene în afară de cele indicate nu pot exista între numerele atomilor, cu considerarea înconjurării de ordinul $(n + 1)$. Aceste relații iau în considerare structura internă a fragmentelor, legînd între ele numerele elementelor structurale ale legăturilor, ținînd seama de înconjurarea de ordinul n, care intră în fragmentele structurale ale atomilor. Prin urmare, dacă ar exista alte relații omogene, acestea ar avea un caracter „extern", adică ar aplica limitări asupra numărului de atomi diferiți ținînd seama de înconjurarea a $(n + 1)$-a, în afara dependenței de structura lor. O astfel de situație nu poate totuși exista, deoarece se poate indica întotdeauna o astfel de moleculă în care, considerînd relațiile liniare care există deja, fiecare fragment structural să se întîlnească de m ori, unde m este un număr oarecare dat dinainte.

Drept exemplu de astfel de fragment structural, să luăm fragmentul cu numărul 8 în clasificarea dată mai sus pentru alchilamine. Fie pentru aceasta $m = 3$. Molecula corespunzătoare este atunci

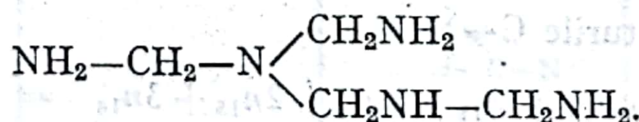
1.


sau

2.


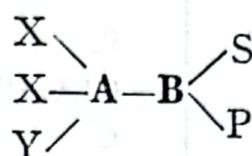
În ambele moduri de a scrie molecula numerele n_1 și n_2 se exprimă liniar prin numerele celorlalte fragmente, conform relațiilor existente. Numerele n_{17} și n_{18} din molecula 1 sau n_{17} și n_{19} din molecula 2 sînt de asemenea legate de numărul $n_8 = 3$ indicat în relația c).

Fie $m = 4$. Atunci molecula corespunzătoare este, de exemplu,



Este clar cum se continuă această construcție pentru alte valori m. Numerele n_{18} și n_{19} pot fi arbitrare în limitele condițiilor de dependență liniară, cu condiția ca aceste numere să fie suficiente pentru construirea lanțului. O astfel de alegere a fragmentelor structurale este arbitrară și dovedită de faptul că în cazul general nu pot exista alte relații liniare omogene.

La fel ca și pentru numărul de fragmente structurale — atomi cu considerarea înconjurării de ordinul $(n + 1)$ — se poate stabili numărul și forma concretă a relațiilor liniare omogene pentru numărul de legături ținînd seama de înconjurarea de ordinul n. Aceste relații se obțin astfel. Fie o legătură oarecare cu considerarea înconjurării de ordinul n:



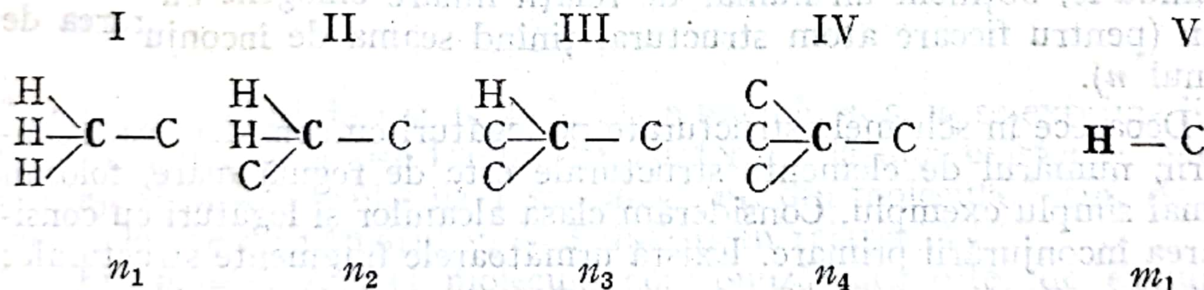
astfel că pentru atomul A sau B este definită înconjurarea a n-a, iar pentru atomii X, Y, S, P este complet definită numai înconjurarea de ordinul $(n - 1)$. Vom nota înconjurarea atomului printr-un indice superior în paranteze: $A^{(n)}$, $B^{(n)}$, $X^{(n-1)}$ etc. Dacă se însumează peste toate tipurile de legături A — B, cu considerarea înconjurării de ordinul n, astfel că, ținînd seama de aceeași înconjurare, fragmentul atomic $A^{(n)}$ este unul și același la aceste legături, iar fragmentul atomic B se păstrează numai cînd se consideră înconjurarea de ordinul $(n - 1)$ a lui $(B^{(n-1)})$, atunci obținem numărul de fragmente structurale ale înconjurării atomului $A^{(n)}$, ținînd seama de înconjurarea de ordinul n, înmulțită cu numărul de legături A — B formate în fragmentul $A^{(n)}$, ținînd seama de înconjurarea de ordinul $n - 1$. Acest număr se obține pînă la un factor corespunzător printr-o sumare analoagă peste legături de tip A = X și peste legături de tip A — Y, ținînd seama de înconjurarea de ordinul n. Pentru unul și același număr de fragmente structurale — atomi $A^{(n)}$ — obținem deci atîtea sume cîte tipuri de legături diferite $A^{(n-1)} — B^{(n-1)}$ formate cu atomul central A din acest fragment sînt. Egalîndu-le, obținem un număr de relații liniare omogene cu una mai puțin (pentru fiecare atom structural ținînd seama de înconjurarea de ordinul n).

Deoarece în schemele structurate pe legături cu considerarea înconjurării, numărul de elemente structurale este de regulă mare, folosim cel mai simplu exemplu. Considerăm clasa alcanilor și legături cu considerarea înconjurării primare. Există următoarele fragmente structurale:

Subtipul legăturii	Numărul de subtipuri de legături în moleculă	Subtipul legăturii	Numărul de subtipuri de legături în moleculă
1	2	3	4
H_3C-CH_3	n_{11}	$(C_2H)C-C(C_2H)$	n_{33}

1	2	3	4
$(H,H,H)C-C(C,H,H)$	n_{12}	$(C,C,H)C-C(C,C,C)$	n_{34}
$(H,H,H)C-C(C,C,H)$	n_{13}	$(C,C,C)C-C(C,C,C)$	n_{44}
$(H,H,H)C-C(C,C,C)$	n_{14}	$H-C(H,H,C)$	l_1
$(C,H,H)C-C(C,H,H)$	n_{22}	$H-C(H,C,C)$	l_2
$(C,H,H)C-C(C,C,H)$	n_{23}	$H-C(C,C,C)$	l_3
$(C,H,H)C-C(C,C,C)$	n_{24}		

Fragmentele structurale pe atomi cu considerarea înconjurării primare au forma



Fragmentul structural V nu duce la relații liniare, deoarece există o singură legătură H — C cu considerarea înconjurării zero, sau, cu alte cuvinte, o legătură H — C fără a ține seama de înconjurare. Fragmentul structural I dă relația

$$\underbrace{1/3\, l_1}_{\text{numărul de fragmente I calculat pe subtipurile de legături } C_1 - H} = \underbrace{2n_{11} + n_{12} + n_{13} + n_{14}}_{\text{numărul de fragmente I calculat pe subtipurile de legături } C_1 - C_j}$$

Fragmentul structural II dă relația

$$\underbrace{1/2l_2}_{\text{numărul de fragmente II calculat pe subtipurile de legături } C_2-H} = \underbrace{1/2(n_{12}+2n_{22}+n_{23}+n_{24})}_{\text{numărul de fragmente II calculat pe subtipurile de legături } C_2-C_j}$$

Fragmentul structural III dă relația

$$\underbrace{l_3}_{\text{numărul de fragmente III calculat pe subtipurile de legături } C_3-H} = \underbrace{1/3(n_{13}+2n_{23}+n_{33}+n_{24})}_{\text{numărul de fragmente III calculat pe subtipurile de legături } C_3-C_j}$$

Fragmentul structural IV nu duce la relații liniare deoarece toate legăturile în care nu se ține seama de înconjurare, care există în acest fragment, sînt identice.

Ca și în cazul clasificării pe atomi, cu considerarea înconjurării de ordinul n, se poate arăta că relațiile liniare găsite epuizează în cazul general toate relațiile liniare omogene posibile între numerele de fragmente structurale — legături cu considerarea înconjurării de ordinul n.

Rezultatele obținute la aflarea dependențelor liniare pot fi reprezentate în final astfel. La clasificarea pe atomi a fragmentelor structurale, cu considerarea înconjurării de ordinul $n+1$ ($n = 0, 1, 2, ...$), numărul de relații liniare omogene între numerele de fragmente structurale este egal în general cu numărul de legături cu considerarea înconjurării de ordinul n, formate între toate perechile posibile de atomi diferiți cu considerarea înconjurării de ordinul n. Fiecare relație rezultă din egalarea numărului de legături de un tip dat, cu considerarea înconjurării de ordinul n, calculată pe un atom „central“ al legăturii, cu același număr calculat pe celălalt atom „central“ al legăturii.

La clasificarea pe legături a fragmentelor structurale, cu considerarea înconjurării de ordinul $n+1$, numărul de relații liniare omogene între numerele de fragmente structurale este egal în general cu suma numerelor micșorate cu o unitate pentru diferitele legături în considerarea înconjurării de ordinul n din fiecare fragment structural, care poate fi un atom, cu considerarea înconjurării de ordinul $(n+1)$, întîlnită în clasa dată de compuși. Fiecare relație este o egalitate între numărul de legături de tipul dat cu considerarea înconjurării de ordinul n, împărțit la numărul de legături pentru un element structural oarecare — atomul, cu considerarea înconjurării de ordinul $n+1$ — și numărul de legături de alt tip, cu considerarea înconjurării de ordinul n, împărțit la numărul legăturilor în același element structural.

În afară de relațiile liniare omogene între numerele elementelor structurale există întotdeauna încă o relație neomogenă. Apariția acestei

relații se definește astfel. La formarea moleculelor din atomi, teoria clasică a structurii impune două restricții:

a) atomii se unesc prin legături de un anumit tip (de exemplu $-A\sim$ cu $A\sim$ se pot uni fie ca $-A\sim A-$, fie ca $\sim A-A\sim$);

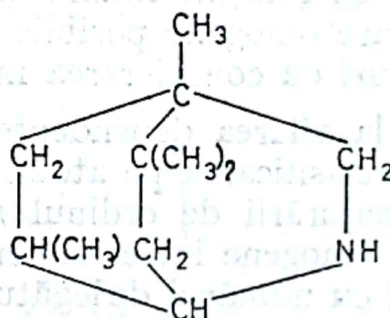
b) toate valențele atomului (în sensul teoriei clasice) trebuie să fie satisfăcute.

În prezența acestor limitări, numărul de legături n în moleculă se exprimă prin numărul total de atomi din moleculă și numărul de cicluri independente n_c, prin relația

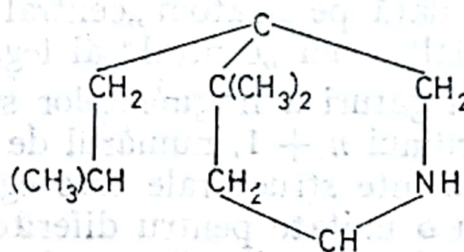
$$n = m + n_c - 1. \tag{2.16}$$

Această relație este adevărată pentru orice valențe ale atomilor care intră în moleculă și nu depinde de multiplicitatea diferitelor legături. Astfel, numărul de cicluri independente se definește ca număr de legături care trebuie excluse pentru a obține un lanț deschis de legături.

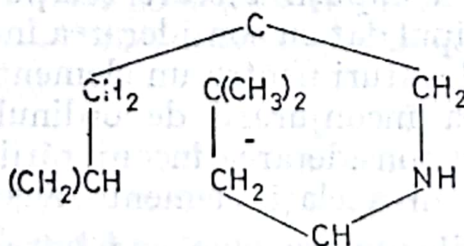
Să clarificăm aceasta pe un exemplu. Fie molecula



Prin eliminarea unei legături oarecare dintr-un ciclu, obținem o „moleculă" cu un singur ciclu, de exemplu:



Prin eliminarea a încă unei legături din ciclul rămas, obținem un lanț deschis, de exemplu:



astfel că în molecula inițială au existat două cicluri independente.

Relația (2.16) se poate transcrie într-o formă întrucîtva schimbată. Pentru aceasta, separăm atomii din moleculă, astfel ca fiecare din ei să formeze un număr definit, fie acesta α, de legături cu alți atomi (independent de particularitățile chimice, de valența atomilor și de multiplicitatea legăturilor formate). Fie m_α numărul acestor atomi în moleculă. Atunci este evident că numărul total n al legăturilor se poate exprima sub forma

$$n = 1/2 \sum_\alpha \alpha m_\alpha, \tag{2.17}$$

deoarece fiecare atom din gruparea examinată de m_α atomi formează α legături. Sumarea se face peste toate valorile α care se întîlnesc în moleculă. Coeficientul 1/2 apare deoarece în cazul unei astfel de sumări fiecare legătură se ia în considerare de două ori. Numărul total de atomi din moleculă este egal cu

$$m = \sum_\alpha m_\alpha.$$

De aceea, folosind expresiile pentru n și m, din relațiile (2.16) obținem

$$\sum_\alpha (-1 + 1/2\, \alpha) m_\alpha - n_c = -1. \tag{2.18}$$

Aceasta este o relație liniară neomogenă pentru numărul de atomi din moleculă. Pentru substanțe cu lanț deschis, ea trece în

$$\sum_\alpha (-2 + \alpha) m_\alpha = -2. \tag{2.19}$$

La clasificarea pe atomi, numerele m_α se exprimă direct prin numerele de elemente structurale. La clasificarea pe legături, numerele de atomi de fiecare tip se exprimă prin numerele de legături, astfel că formula (2.18) poate fi scrisă ca relație liniară neomogenă pentru numerele de legături:

$$\sum_i k_i n_i = 2n_c - 2, \tag{2.20}$$

unde n_i sînt numerele de legături de un anumit tip, iar k_i sînt coeficienți oarecare.

Să considerăm un *exemplu* simplu: clasa alchilaminelor. Toți compușii din această clasă sînt cu lanț deschis ($n_c = 0$). Totodată, se poate folosi formula (2.19). Notăm

numerele de atomi H, C și N cu m_H, m_C și m_N, iar numerele de legături H—C, H—N, C—C, C—N cu n_{HC}, n_{HN}, n_{CC} și respectiv, n_{CN}. Atomul H participă la formarea unei legături ($\alpha_H = 1$), atomul C, la formarea a patru legături ($\alpha_C = 4$), iar atomul N, la formarea a trei legături ($\alpha_N = 3$). Avem

$$n = 1/2(m_H + 4m_C + 3m_N), \quad m = m_H + m_C + m_N,$$

și din relațiile (2.19) obținem

$$2m_C + m_N - m_H = 2.$$

Pe de altă parte,

$$m_H = n_{HC} + n_{HN}, \quad m_C = 1/4(n_{HC} + 2n_{CC} + n_{CN}),$$
$$m_N = 1/3(n_{HN} + n_{CN}),$$

astfel că

$$n_{CC} + 5/6\, n_{CN} - 1/2 n_{HC} - 2/3 n_{HN} = 2.$$

În cazul general, nu pot exista alte relații neomogene independente, deoarece dacă ar exista, atunci, înmulțindu-le cu un număr corespunzător, astfel ca „neomogenitatea" să devină egală cu 1, și scăzîndu-le din (2.18), s-ar obține relații omogene, suplimentare celor scrise mai înainte. Dar acest fapt este exclus, așa cum am arătat mai înainte.

Relații suplimentare pot apărea numai după separarea din clasa totală a unor subclase cu ajutorul unei condiții oarecare. Această condiție se poate reduce, de exemplu, la aceea că numărul atomilor sau al moleculelor de un anumit tip trebuie să fie fixat. Impunînd o condiție suplimentară, vom avea o nouă relație liniară neomogenă care poate fi redusă la o relație omogenă cu ajutorul relației (2.18). O astfel de relație omogenă este o relație particulară pentru subclasa de compuși considerați, spre deosebire de relațiile generale, adevărate pentru întreaga clasă.

Revenind la exemplul dinainte, drept subclasă se pot alege monoalchilaminele. Pentru această subclasă, $m_N = 1$, ceea ce duce, prin folosirea relației (2.19), la relația

$$2m_C + 3m_N - m_H = 0,$$

adică o relație liniară omogenă suplimentară.

Studiul efectuat pentru relațiile omogene liniare, care corelează numerele de elemente structurale în cadrul unei anumite clasificări, ne permite ca mai departe, la calculul funcțiilor termodinamice, să excludem din matricea structurală acele coloane care corespund numerelor de elemente structurale liniar dependente.

3. Echivalența diferitelor metode aditive de calcul al proprietăților fizico-chimice

Există în prezent un număr mare de metode semiempirice de calcul al proprietăților fizico-chimice ale compușilor din diferite clase, care folosesc o relație funcțională liniară între numărul de fragmente structurale din moleculă și proprietatea corespunzătoare a compusului. Totuși, dacă nu ținem seama de deosebirea aparentă a premiselor și a principiilor lor fundamentale, diferitele metode duc cîteodată la rezultate foarte asemănătoare ca exactitate. Cînd se folosesc pentru calcule constantele unuia și aceluiași set de compuși, prin diferite grupe de metode se obțin rezultate care coincid pe deplin. Cu alte cuvinte, din punct de vedere al reproductibilității rezultatelor experimentale, un număr de metode par foarte asemănătoare și chiar echivalente. La alegerea metodei de calcul este necesar să se stabilească mai înainte de toate cum sînt legate între ele diferitele metode, care dintre ele are o generalitate mai mare și care mai mică, care metode duc la un rezultat unic. Între metodele care există trebuie să se stabilească deci, pe baza unui principiu, o relație de echivalență sau de ordine.

Problema echivalenței diferitelor metode de calcul nu apare numai la studiul legăturii dintre diferitele scheme de calcul și al comparării exactității formulelor finale, ci și la căutarea celei mai bune clasificări a elementelor structurale pentru schemele cu un număr identic de constante. Problema ordinii este esențială pentru schemele cu număr diferit de constante pe măsura creșterii exactității acestora.

Pentru compararea metodelor se poate folosi un procedeu algebric prin care se stabilesc relații liniare între numerele de fragmente structurale din metodele care se compară, sau între unele funcții liniare de aceste numere. Se poate folosi de asemenea un procedeu statistic în care se compară caracteristicile statistice, utilizate drept criterii de exactitate a metodei. Ambele procedee duc la rezultate apropiate. Deoarece fiecare dintre acestea își are particularitățile sale interesante, ne oprim asupra lor mai detaliat.

Începem cu procedeul algebric. Să folosim pentru clasa de compuși dată două scheme de calcul, în care numărul de fragmente structurale este egal cu N_1, respectiv N_2. Notăm cu m_{ij} ($j = 1, 2, ..., N_1$), numerele

diferitelor fragmente structurale ale moleculei cu indicele i în prima schemă (schema I) și cu n_{ik} ($k = 1, 2, ..., N_2$) aceleași numere în cea de a doua schemă. Presupunem că numerele de fragmente structurale sînt independente atît în prima, cît și în cea de a doua schemă. În afară de aceasta, fără a pierde din generalitate, putem presupune că $N_1 \leqslant N_2$.

Pentru unul și același set de molecule $\{A_i\}$ ($i = 1, 2, ..., M$), în ambele scheme se pot scrie matricile structurale $\mathfrak{M}$ și $\mathfrak{N}$, alcătuite din numerele de elemente structurale m_{ij} și, respectiv, n_{ik} astfel că

$$\mathbf{A}_\mu = \mathfrak{M}\boldsymbol{\mu} \tag{2.21 a}$$

$$\mathbf{A}_\nu = \mathfrak{N}\boldsymbol{\nu}, \tag{2.21 b}$$

unde $\boldsymbol{\mu}$ este un vector-coloană format din simbolurile fragmentelor structurale din prima schemă, iar $\boldsymbol{\nu}$ este un vector-coloană analog pentru cea de a doua schemă. $\mathbf{A}_\mu$ și $\mathbf{A}_\nu$ sînt vectori-coloană formați din simbolurile moleculelor A_i. Formal, $\mathbf{A}_\mu$ și $\mathbf{A}_\nu$ coincid, deoarece componentele lor corespunzătoare reprezintă una și aceeași moleculă. Totuși, din punct de vedere algebric aceștia sînt vectori diferiți, deoarece pentru fiecare moleculă A_i vectorul determinat de linia i a matricii $\mathfrak{M}$ este situat în spațiul $\mathfrak{R}_1$ cu N_1 dimensiuni în prima schemă și în spațiul $\mathfrak{R}_2$ cu N_2 dimensiuni în cea de a doua. Fiecare componentă $\mathbf{A}_\mu$ și $\mathbf{A}_\nu$ cu unul și același indice corespunde unor vectori din spații diferite.

Dacă numerele de fragmente structurale dintr-o schemă, de exemplu I se exprimă liniar prin numerele de fragmente structurale din schema II:

$$m_{ij} = \sum_{k=1}^{N_2} n_{ik} t_{kj}, \tag{2.22}$$

atunci putem scrie

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{N}\mathbf{T}, \tag{2.23}$$

unde $\mathbf{T}$ este o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $N_2 \times N_1$, care transformă numerele de elemente structurale din schema II în numerele de elemente structurale din schema I.

Să considerăm că moleculele A_i sînt în număr total de N_2 ($i = 1, 2, ..., N_2$), cu singura condiție ca matricea pătrată $\mathfrak{N}$ obținută să fie nesingulară. Atunci

$$\mathbf{T} = \mathfrak{N}^{-1}\mathfrak{M}, \tag{2.24}$$

iar dacă relațiile (2.22) sînt adevărate pentru întreaga clasă, se obține în general una și aceeași matrice $\mathbf{T}$, independent de numărul N_2 de molecule liniar independente alese. În acest caz, prima variantă se obține din cea de a doua prin impunerea în aceasta din urmă a unor condiții de tipul (2.23); spunem că schema I este homomorfă cu schema II.

Deoarece, în cazul homomorfismului, în schema II se introduc condiții suplimentare, schema I nu poate da rezultate mai exacte decît schema II la aproximarea proprietăților compușilor prin funcții liniare. În acest sens, schema I este mai puțin exactă decît schema II. Dacă $N_1 = N_2$, schemele sînt echivalente sau izomorfe.

Dacă relația (2.23) este îndeplinită pentru orice set M ($> N_2$) de molecule din clasa dată, cu una și aceeași matrice $\mathbf{T}$, egalitatea se poate transcrie într-o formă de care vom avea nevoie mai tîrziu. Înmulțim la stînga (2.23) cu $\mathcal{N}^T$:

$$\mathcal{N}^T\mathcal{M} = (\mathcal{N}^T\mathcal{N})\mathbf{T},$$

și apoi cu $(\mathcal{N}^T\mathcal{N})^{-1}$:

$$\mathbf{T} = (\mathcal{N}^T\mathcal{N})^{-1}\mathcal{N}^T\mathcal{M}. \tag{2.25}$$

Folosind această egalitate se poate găsi $\mathbf{T}$ atunci cînd $\mathcal{M}$ și $\mathcal{N}$ sînt matrici dreptunghiulare. În prezența homomorfismului, se obține un rezultat care este desigur același ca cel obținut la folosirea unei matrici pătrate $\mathcal{N}$, cînd din setul de molecule M se alege un subset de N_2 molecule, liniar independente în schema II.

Înmulțind (2.25) la stînga cu $\mathcal{N}$, obținem

$$\mathcal{N}\mathbf{T} = [\mathcal{N}(\mathcal{N}^T\mathcal{N})^{-1}\mathcal{N}^T]\mathcal{M}$$

și, deoarece $\mathcal{M} = \mathcal{N}\mathbf{T}$,

$$[\mathcal{N}(\mathcal{N}^T\mathcal{N})^{-1}\mathcal{N}^T]\mathcal{M} = \mathcal{M}. \tag{2.26}$$

Matricea din parantezele pătrate nu este altceva decît proiectorul $\mathbf{P}_2$ pe spațiul generat de fragmentele structurale din schema II. Îl numim proiector al schemei II. Astfel, dacă schema I este homomorfă cu schema II, atunci

$$\mathbf{P}_2\mathcal{M} = \mathcal{M}. \tag{2.27}$$

Înmulțind mai departe la dreapta ultima egalitate cu $(\mathcal{M}^T\mathcal{M})^{-1}\mathcal{M}$, obținem egalitatea

$$\mathbf{P}_2\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_1, \tag{2.28}$$

care conține proiectorul schemei I,

$$\mathbf{P}_1 = \mathcal{M}(\mathcal{M}^T\mathcal{M})^{-1}\mathcal{M}^T. \tag{2.29}$$

Matricile pătrate $\mathbf{P}_1$ și $\mathbf{P}_2$ de ordinul M sînt într-adevăr proiectori, deoarece, de exemplu,

$$\mathbf{P}_1^2 = [\mathcal{M}(\mathcal{M}^T\mathcal{M})^{-1}\mathcal{M}^T\mathcal{M}(\mathcal{M}^T\mathcal{M})^{-1}\mathcal{M}^T] = \mathcal{M}(\mathcal{M}^T\mathcal{M})^{-1}\mathcal{M}^T = \mathbf{P}_1$$

şi

$$\mathbf{P}_1^T = [\mathfrak{M}(\mathfrak{M}^T\mathfrak{M})^{-1}\mathfrak{M}^T]^T = \mathfrak{M}(\mathfrak{M}^T\mathfrak{M})^{-1}\mathfrak{M}^T = \mathbf{P}_1$$

(vezi partea I, cap. 1, §5).

Din egalităţi rezultă că, în prezenţa homomorfismului, proiectorii ambelor scheme comută *:

$$\mathbf{P}_2\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_1\mathbf{P}_2. \tag{2.30}$$

Reciproc, dacă pentru două scheme proiectorii comută, atunci unul dintre ei, de exemplu $\mathbf{P}_1$, proiectează pe cel de al doilea ($\mathbf{P}_2$) pe subspaţiul $\mathfrak{K}_1$ sau pe tot spaţiul $\mathfrak{K}_2$. De aceea, vectorii de bază din $\mathfrak{K}_1$ pot fi aleşi sub forma unor combinaţii liniare ale vectorilor de bază din spaţiul $\mathfrak{K}_2$, adică între scheme există homomorfism. Astfel, condiţia de comutare a proiectorilor diferitelor scheme de calcul este o condiţie necesară şi suficientă pentru ca una dintre scheme să fie o variantă mai grosieră a celeilalte, sau ca schemele să fie echivalente. Echivalenţa dintre scheme apare atunci cînd $N_1 = N_2$.

Se poate arăta că condiţia de comutativitate (2.30) se păstrează şi în cazul general, cînd rangul matricilor $\mathfrak{M}$ şi $\mathfrak{N}$ este mai mic decît N_1 şi respectiv N_2, dacă în definiţia proiectorilor prin $(\mathfrak{M}^T\mathfrak{M})^{-1}$ şi $(\mathfrak{N}^T\mathfrak{N})^{-1}$ se înţeleg matrici pseudoinverse.

Trecem la cazul cînd homomorfismul lipseşte, adică egalitatea (2.27) nu este îndeplinită. În acest caz, matricea $\mathbf{P}_2\mathfrak{M}$ este diferită de $\mathfrak{M}$, iar pe măsură ce $\mathbf{P}_2\mathfrak{M}$ se abate faţă de $\mathfrak{M}$ se poate lua una dintre formele diferenţei $\mathbf{P}_2\mathfrak{M} - \mathfrak{M}$, de exemplu:

$$\Delta = \mathrm{Sp}(\mathbf{P}_2\mathfrak{M} - \mathfrak{M})^T(\mathbf{P}_2\mathfrak{M} - \mathfrak{M}) = \mathrm{Sp}(\mathfrak{M}^T\mathbf{P}_2\mathfrak{M} - \mathfrak{M}^T\mathfrak{M}),$$

care este o mărime nenegativă, egală cu zero numai cînd $\mathbf{P}_2\mathfrak{M} = \mathfrak{M}$. Dacă Δ este mic, schemele sînt suficient de apropiate de cazul homomorfismului şi, într-o aproximare cunoscută, se poate lua în considerare trecerea de la una dintre ele la cealaltă cu ajutorul matricii de trecere

$$\overline{\mathbf{T}} = (\mathfrak{N}^T\mathfrak{N})^{-1}\mathfrak{N}^T\mathfrak{M}. \tag{2.31}$$

Această matrice depinde de tipul setului de molecule ales pentru calcul. Deosebirile între rezultatele obţinute printr-un calcul exact şi cele obţinute folosind matricea $\overline{\mathbf{T}}$ vor fi determinate de mărimea lui Δ pentru schema I.

Drept mărime a abaterii între cele două scheme examinate în cazul homomorfismului se poate alege matricea comutatorului proiectorilor acestor scheme:

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}_1\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_2\mathbf{P}_1, \tag{2.32}$$

---

* Într-adevăr, avem $\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_1^T\mathbf{P}_2^T = (\mathbf{P}_2\mathbf{P}_1)^T = \mathbf{P}_1^T = \mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_2\mathbf{P}_1$. (*N.T.*)

sau norma acestei matrici, care, în calitate de normă $\mathrm{Sp}\mathbf{C}^T\mathbf{C}$, dă

$$\mathrm{Sp}\mathbf{C}^T\mathbf{C} = 2\mathrm{Sp}\,[\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2 - (\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2)^2]. \tag{2.33}$$

La obținerea acestei egalități am folosit proprietățile mărimilor $\mathbf{P}_1$ și $\mathbf{P}_2$ ca proiectori, precum și faptul că $\mathrm{Sp}\mathbf{AB} = \mathrm{Sp}\mathbf{BA}$.

Vom examina un exemplu concret de folosire a procedeului algebric expus mai sus abia după ce vom examina cel de al doilea procedeu posibil — cel statistic.

Procedeul statistic apare direct la compararea a două scheme de calcul, pe un material numeric oarecare. Se dau formulele de calcul din cele două scheme (I și II) sub forma

$$\hat{y}_i^{(1)} = \sum_{j=1}^{N_1} m_{ij}\hat{x}_j^{(1)},$$
$$\hat{y}_i^{(2)} = \sum_{k=1}^{N_2} n_{ik}\hat{x}_k^{(2)}, \tag{2.34}$$

unde $\hat{y}_i^{(1)}$ și $\hat{y}_i^{(2)}$ sînt valori ale proprietății fizico-chimice pentru combinația i, calculate prin schemele I și respectiv II, m_{ij} și n_{ik} sînt numerele liniar independente de elemente structurale în molecula i, iar $\hat{x}_j^{(1)}$ și $\hat{x}_k^{(2)}$ sînt constante (mărimi parțiale) pentru fragmentele structurale respective. Pentru moleculele M, egalitățile (2.34) se scriu în formă matricială în felul următor:

$$\hat{\mathbf{Y}}^{(1)} = \mathfrak{M}\hat{\mathbf{X}}^{(1)},$$
$$\hat{\mathbf{Y}}^{(2)} = \mathfrak{N}\hat{\mathbf{X}}^{(2)}, \tag{2.35}$$

unde

$$\hat{\mathbf{X}}^{(1)} = \begin{Vmatrix} \hat{x}_1^{(1)} \\ \hat{x}_2^{(1)} \\ \vdots \\ \hat{x}_{N1}^{(1)} \end{Vmatrix}, \quad \hat{\mathbf{X}}^{(2)} = \begin{Vmatrix} \hat{x}_1^{(2)} \\ \hat{x}_2^{(2)} \\ \vdots \\ \hat{x}_{N2}^{(2)} \end{Vmatrix},$$

$$\hat{\mathbf{Y}}^{(1)} = \begin{Vmatrix} \hat{y}_1^{(1)} \\ \hat{y}_2^{(1)} \\ \vdots \\ \hat{y}_M^{(1)} \end{Vmatrix}, \quad \hat{\mathbf{Y}}^{(2)} = \begin{Vmatrix} \hat{y}_1^{(2)} \\ \hat{y}_2^{(2)} \\ \vdots \\ \hat{y}_M^{(2)} \end{Vmatrix},$$

iar $\mathfrak{M}$ și $\mathfrak{N}$ sînt matricile structurale introduse mai înainte.

Pentru evaluarea constantelor $x_j^{(1)}$ și $x_k^{(2)}$ din partea dreaptă a ecuațiilor (2.35), pentru fiecare moleculă se iau valorile experimentale $\widetilde{y}_i$ ale proprietății respective. În acest caz, în locul lui (2.35) se obțin două sisteme de ecuații

$$\mathfrak{M}\mathbf{X}^{(1)} = \widetilde{\mathbf{Y}}, \quad \mathfrak{N}\mathbf{X}^{(2)} = \widetilde{\mathbf{Y}}, \tag{2.36}$$

fiecare ecuație fiind în general incompatibilă. Vectorul $\widetilde{\mathbf{Y}}$ este alcătuit din mărimile experimentale $\widetilde{y}_i$.

Fiecare mărime experimentală $\widetilde{y}_i$ poate fi considerată ca o valoare exactă oarecare, plus eroarea experimentală: $\widetilde{y}_i = y_i + \Delta_i$, unde y_i este valoarea „exactă", iar Δ_i este eroarea de măsură. Dacă erorile Δ_i sînt independente, nedeplasate și normale, cu speranța matematică $E(\Delta_i) = 0$ și dispersia $D(\Delta_i) = \sigma_i^2$ (iar aceste condiții le vom considera ca posibile de îndeplinit), vectorii estimatorilor $\hat{\mathbf{X}}^{(1)}$ și $\hat{\mathbf{X}}^{(2)}$ se determină univoc cu ajutorul ecuațiilor matriciale prin metoda celor mai mici pătrate:

$$\mathbf{X}^{(1)} = \mathbf{C}_1^{-1}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\widetilde{\mathbf{Y}},$$

$$\mathbf{X}^{(2)} = \mathbf{C}_2^{-1}\mathfrak{N}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\widetilde{\mathbf{Y}}, \tag{2.37}$$

$$\mathbf{C}_1 = \mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathfrak{M}, \quad \mathbf{C}_2 = \mathfrak{N}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathfrak{N}, \tag{2.38}$$

unde **W** este o matrice ponderală diagonală, care este determinată de precizia datelor experimentale $\widetilde{y}_i$ și, pentru o serie de compuși examinați, este identică în toate metodele de calcul.

În compararea diferitelor metode de calcul sînt posibile cinci cazuri. Pentru analiza lor, alegem drept criteriu de precizie a metodei următoarele caracteristici statistice: *a*) eroarea pătratică medie, $\hat{\sigma} \equiv s = \sqrt{\dfrac{\mathbf{V}^{\mathrm{T}}\mathbf{V}}{M - N}}$ (N — numărul constantelor), unde vectorul abaterilor **V** este determinat sub forma

$$\mathbf{V}^{(1)} = \mathfrak{M}\hat{\mathbf{X}}^{(1)} - \widetilde{\mathbf{Y}} \equiv \hat{\mathbf{Y}}^{(1)} - \widetilde{\mathbf{Y}}$$

în prima metodă și sub forma

$$\mathbf{V}^{(2)} = \mathfrak{N}\mathbf{X}^{(2)} - \widetilde{\mathbf{Y}} \equiv \hat{\mathbf{Y}}^{(2)} - \widetilde{\mathbf{Y}}$$

în cea de a doua;

b) matricea de corelare $\mathbf{B}_{\hat{X}}$ a vectorului $\hat{\mathbf{X}}$ ($\mathbf{B}_{\hat{X}} = \hat{\sigma}^2\mathbf{C}^{-1}$);

c) matricea de corelare $\mathbf{B}_{\hat{Y}}$ a vectorului $\hat{\mathbf{Y}}$,

$$(\hat{\mathbf{Y}}^{(1)} = \mathfrak{M}\hat{\mathbf{X}}^{(1)}, \quad \hat{\mathbf{Y}}^{(2)} = \mathfrak{N}\hat{\mathbf{X}}^{(2)}, \quad \mathbf{B}_{\hat{Y}}^{(1)} = \mathfrak{M}\mathbf{B}_{\hat{X}}^{(1)}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}, \quad \mathbf{B}_{\hat{Y}}^{(2)} = \mathfrak{N}\mathbf{B}_{\hat{X}}^{(2)}\mathfrak{N}^{\mathrm{T}}).$$

Trecem acum la examinarea detaliată a fiecărui caz.

Metode echivalente (izomorfe)

1. Numărul constantelor în schema I este egal cu numărul constantelor în schema II ($N_1 = N_2 = N$); numerele m_{ij} și n_{ik} sînt corelate printr-o transformare liniară omogenă:

$$n_{ik} = \sum_{j=1}^{N} m_{ij} t_{jk} \quad (k = 1, 2, \ldots, N) \tag{2.99}$$

sau

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{M}\mathbf{T}, \tag{2.40}$$

unde $\mathbf{T}$ este o matrice pătrată nesingulară de ordinul N. Înlocuind această relație în expresiile (2.38) pentru $\mathbf{C}_2$ și (2.37) pentru $\hat{\mathbf{X}}^{(2)}$, obținem

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_2 &= \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathfrak{M}\mathbf{T} = \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathbf{C}_1\mathbf{T}, \\ \hat{\mathbf{X}}^{(2)} &= \mathbf{T}^{-1}\mathbf{C}_1^{-1}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{T}^{-1}\hat{\mathbf{X}}^{(1)}, \end{aligned} \tag{2.41}$$

sau

$$\hat{\mathbf{X}}^{(1)} = \mathbf{T}\mathbf{X}^{(2)}. \tag{2.42}$$

Mai departe,

$$\hat{\mathbf{Y}}^{(1)} = \hat{\mathbf{Y}}^{(2)} \tag{2.43}$$

$$\mathbf{V}^{(1)} = \mathbf{V}^{(2)}, \tag{2.44}$$

astfel că

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_1^2 &= \hat{\sigma}_2^2 \\ \mathbf{B}_{\hat{X}}^{(1)} &= \mathbf{T}\mathbf{B}_{\hat{X}}^{(2)}\mathbf{T}^{\mathrm{T}} \\ \mathbf{B}_{\hat{Y}}^{(1)} &= \mathbf{B}_{\hat{Y}}^{(2)}. \end{aligned} \tag{2.45}$$

Astfel, dacă $N_1 = N_2$ și m_{ij} sînt corelați cu n_{ik} printr-o transformare omogenă de tipul (2.39), cele două metode care se compară sînt echivalente în privința exactității relațiilor finale de calcul, iar valorile proprietății fizico-chimice considerate pentru orice compus i din clasa studiată, calculate după formulele (2.35), sînt identice ($\hat{y}_i^{(1)} = \hat{y}_i^{(2)}$).

2. Numărul constantelor în schema I este egal cu numărul constantelor în schema II ($N_1 = N_2 = N$), iar numerele m_{ij} și n_{ik} sînt corelate între ele prin relații liniare neomogene:

$$n_{ik} = \sum_{j=1}^{N} m_{ij} t_{jk} + g_k \quad (k = 1, 2, ..., N) \tag{2.46}$$

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{M}\mathbf{T} + \mathbf{G}, \tag{2.47}$$

$\mathbf{G}$ este o matrice cu elementele $g_{ik} = g_k$ pentru orice valoare i, $\mathbf{T}$ este, ca și în primul caz, o matrice pătrată nesingulară. Am arătat mai sus că relațiile de tipul (2.46) pot fi transformate în $N - 1$ relații liniare omogene și într-o relație neomogenă, adică numai o linie din matricea $\mathbf{G}$ constă din elemente nenule. Relația (2.47) permite să se raționeze independent de faptul că transformarea este îndeplinită sau nu.

Prima parte a relației (2.47) se poate scrie sub forma $\mathfrak{M} = \mathbf{TH}$, unde $\mathbf{H}$ este o matrice pătrată nesingulară.

Într-adevăr, fie

$$\mathfrak{M}\mathbf{TH} = \mathfrak{M}\mathbf{T} + \mathbf{G},$$

unde $\mathbf{H}$ este o matrice nesingulară; rangul lui $\mathfrak{M}\mathbf{T}$ este egal cu rangul matricilor $\mathfrak{M}$ și $\mathfrak{N}$. Înmulțim la stînga această egalitate cu $(\mathfrak{M}\mathbf{T})^{\mathrm{T}}$ și obținem

$$[(\mathfrak{M}\mathbf{T})^{\mathrm{T}}(\mathfrak{M}\mathbf{T})]\,\mathbf{H} = \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}\mathbf{T} + \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}.$$

Deoarece numerele de elemente structurale din schema I se presupun liniar independente, $\mathbf{A} = (\mathfrak{M}\mathbf{T})^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}\mathbf{T}$ este o matrice nesingulară. De aceea putem obține expresia care determină pe $\mathbf{H}$ înmulțind ultima egalitate cu $\mathbf{A}^{-1}$:

$$\mathbf{H} = \mathbf{E} + \mathbf{T}^{-1}(\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M})^{-1}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{G}, \tag{2.48}$$

unde $\mathbf{E}$ este matricea unitate. Matricea $\mathbf{H}$ transformă relația liniară neomogenă (2.47) într-una omogenă:

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{M}\mathbf{TH}. \tag{2.49}$$

Această relație arată că acest caz examinat este analog cu primul, cu singura deosebire că acum matricea structurală $\mathfrak{N}$ este corelată cu matricea structurală $\mathfrak{M}$. De asemenea, matricea structurală $\mathfrak{M}$ se corelează cu matricea $\mathbf{TH}$, care depinde de compușii chimic aleși pentru determinarea constantelor $\hat{x}_i^{(1)}$ și $\hat{x}_k^{(2)}$: $\mathbf{TH} = f(\mathfrak{M})$.

Totuşi, în cazul particular în care vectorii-coloană ai matricii $\mathfrak{M}$ (numerele de elemente structurale dintr-o schemă) sînt corelaţi printr-o relaţie liniară neomogenă suplimentară,

$$\sum_{j=1}^{N} m_{ij} b_j = 1,$$

dependenţa indicată dispare, deoarece în acest caz

$$\sum_j m_{ij} b_j g_k = g_k$$

sau

$$\sum_j m_{ij} b_{jk} g_k = g_{ik},$$

unde $g_{ik} = g_k (i = 1, 2, ..., M)$, $b_{jk} = b_j$ $(k = 1, 2, ..., N)$. Prin urmare,

$$\mathbf{G} = \mathfrak{M}\mathbf{B}\mathbf{\Gamma}, \tag{2.50}$$

unde **B** este o matrice cu elementele b_{jk}, iar **Γ** este o matrice diagonală de ordinul N cu elementele g_k pe diagonala principală. Nici **B**, nici **Γ** nu depind de $\mathfrak{M}$. Folosind egalitatea (2.50), din (2.47) obţinem

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{M}\mathbf{T} + \mathfrak{M}\mathbf{B}\mathbf{\Gamma} = \mathfrak{M}(\mathbf{T} + \mathbf{B}\mathbf{\Gamma}) = \mathfrak{M}\mathbf{T}(\mathbf{E} + \mathbf{T}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{\Gamma}). \tag{2.51}$$

În acest caz particular,

$$\mathbf{H} = \mathbf{E} + \mathbf{T}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{\Gamma} \tag{2.52}$$

şi **H** nu depinde nici de $\mathfrak{M}$, nici de $\mathfrak{N}$.

În acest fel, dacă numărul de constante este acelaşi în metodele comparate ($N_1 = N_2$), exactitatea relaţiilor de calcul date de aceste metode este independentă de procedeul de alegere a elementelor structurale, cu condiţia ca numerele de elemente structurale în moleculele alese în cele două scheme să fie corelate între ele prin transformări liniare omogene sau neomogene. La calculul proprietăţilor unor compuşi care n-au fost folosiţi pentru determinarea constantelor, ambele scheme vor da în general rezultate identice, dacă transformarea $\mathfrak{N} = \mathfrak{M}\mathbf{T} + \mathbf{G}$ este fie omogenă ($\mathbf{G} = 0$), fie neomogenă, dar numai dacă între coloanele matricii $\mathfrak{M}$ există o relaţie neomogenă suplimentară.

Metode homomorfe

3. Numărul constantelor în schema I nu este egal cu numărul constantelor în schema II (de exemplu $N_2 < N_1$); numerele m_{ij} şi n_{ik} sînt corelate între ele printr-o transformare liniară omogenă,

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{M}\mathbf{T}, \tag{2.53}$$

unde $\mathbf{T}$ este o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $N_1 \times N_2$ și de rang N_2. În acest caz,

$$\mathbf{C}_2 = \mathbf{T}^T \mathfrak{M}^T \mathbf{W} \mathfrak{M} \mathbf{T} = \mathbf{T}^T \mathbf{C}_1 \mathbf{T},$$

$$\hat{\mathbf{X}}^{(2)} = (\mathbf{T}^T \mathbf{C}_1 \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^T \mathfrak{M}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} = [(\mathbf{T}^T \mathbf{C}_1 \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{C}_1] \hat{\mathbf{X}}^{(1)} \tag{2.54}$$

$$\hat{\mathbf{Y}}^{(2)} = \mathbf{S}_N \hat{\mathbf{Y}}^{(1)},$$

unde

$$\mathbf{S}_N = \mathfrak{M}[(\mathbf{T}(\mathbf{T}^T \mathbf{C}_1 \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^T \mathfrak{M}^T] \, \mathbf{W} = [\mathfrak{N}(\mathfrak{N}^T \mathbf{W} \mathfrak{N})^{-1} \mathfrak{N}^T] \mathbf{W}, \tag{2.55}$$

adică atunci cînd $\mathbf{W} = \mathbf{E}$, matricea $\mathbf{S}_N$ este un proiector al spațiului moleculelor $\mathfrak{R}$, de dimensiuni M, pe subspațiul $\mathfrak{R}_2$, determinat de elementele structurale din cea de a doua schemă:

$$\mathbf{V}^{(2)} = \hat{\mathbf{Y}}^{(2)} - \tilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{S}_N \hat{\mathbf{Y}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{Y}}. \tag{2.56}$$

Înainte de a compara pe $\hat{\sigma}_1$ cu $\hat{\sigma}_2$, să examinăm mai detaliat produsele $\mathbf{V}^{(1)T} \mathbf{W} \mathbf{V}^{(1)}$ și $\mathbf{V}^{(2)T} \mathbf{W} \mathbf{V}^{(2)}$. Avem

$$\mathbf{V}^{(1)T} \mathbf{W} \mathbf{V}^{(1)} = (\hat{\mathbf{Y}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{Y}})^T \, \mathbf{W} (\hat{\mathbf{Y}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{Y}}) = (\mathfrak{M} \hat{\mathbf{X}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{Y}})^T \mathbf{W} (\mathfrak{M} \hat{\mathbf{X}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{Y}}) =$$

$$= \hat{\mathbf{X}}^{(1)T} \mathfrak{M}^T \mathbf{W} \mathfrak{M} \hat{\mathbf{X}}^{(1)} - \hat{\mathbf{Y}}^T \mathbf{W} \mathfrak{M} \hat{\mathbf{X}}^{(1)} - \mathbf{X}^{(1)T} \mathfrak{M}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} + \tilde{\mathbf{Y}}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}}.$$

Deoarece $\mathfrak{M}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} = \mathfrak{M}^T \mathbf{W} \mathfrak{M} \hat{\mathbf{X}}^{(1)}$, obținem

$$\mathbf{V}^{(1)T} \mathbf{W} \mathbf{V}^{(1)} = \tilde{\mathbf{Y}}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} - \hat{\mathbf{X}}^{(1)} \mathfrak{M}^T \mathbf{W} \mathfrak{M} \hat{\mathbf{X}}^{(1)} = \tilde{\mathbf{Y}}^T \, \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} = \hat{\mathbf{Y}}^{(1)T} \mathbf{W} \hat{\mathbf{Y}}^{(1)}.$$

Pentru $\mathbf{V}^{(2)T} \mathbf{W} \mathbf{V}^{(2)}$ are loc o relație analoagă:

$$\mathbf{V}^{(2)} \mathbf{W} \mathbf{V}^{(2)} = \tilde{\mathbf{Y}}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} = \hat{\mathbf{Y}}^{(2)T} \mathbf{W} \hat{\mathbf{Y}}^{(2)},$$

care, ținînd seama de (2.56), trece în

$$\mathbf{V}^{(2)T} \mathbf{W} \mathbf{V}^{(2)} = \tilde{\mathbf{Y}}^T \mathbf{W} \tilde{\mathbf{Y}} - \hat{\mathbf{Y}}^{(1)T} \mathbf{S}_N^T \, \mathbf{W} \mathbf{S}_N \hat{\mathbf{Y}}^{(1)}. \tag{2.57}$$

Folosind definiția lui $\mathbf{S}_N$, obținem

$$\mathbf{S}_N^T \mathbf{W} \mathbf{S}_N = \mathbf{W}^T [\mathfrak{N}(\mathfrak{N}^T \mathbf{W} \mathfrak{N})^{-1} \mathfrak{N}^T] \, \mathbf{W} [\mathfrak{N}(\mathfrak{N}^T \mathbf{W} \mathfrak{N})^{-1} \mathfrak{N}^T] \mathbf{W} =$$

$$= \mathbf{W}^T [\mathfrak{N}(\mathfrak{N}^T \mathbf{W} \mathfrak{N})^{-1} \mathfrak{N}^T] \mathbf{W} = \mathbf{W}^T \mathbf{S}_N = \mathbf{W} \mathbf{S}_N,$$

deoarece $\mathbf{W}^T = \mathbf{W}$. Dacă se introduce operatorul $O_N = \mathbf{E} - \mathbf{S}_N$, atunci

și pentru acest operator relația $O_N^T W O_N = W O_N$ este adevărată, fapt datorită căruia (2.57) se poate transcrie în final astfel:

$$\mathbf{V}^{(2)T}\mathbf{W}\mathbf{V}^{(2)} = \widetilde{\mathbf{Y}}^T\mathbf{W}\widetilde{\mathbf{Y}} - \hat{\mathbf{Y}}^{(1)T}\mathbf{W}\hat{\mathbf{Y}}^{(1)} + \hat{\mathbf{Y}}^{(1)T}O_N^T\mathbf{W}O_N\hat{\mathbf{Y}}^{(1)} = \mathbf{V}^{(1)T}\mathbf{W}\mathbf{V}^{(1)} + \\ + \hat{\mathbf{Y}}^{(1)T}O_N^T\mathbf{W}O_N\hat{\mathbf{Y}}^{(1)}.$$

Prin urmare, produsul $\mathbf{V}^{(2)T}\mathbf{W}\mathbf{V}^{(2)}$ se obține din $\mathbf{V}^{(1)T}\mathbf{W}\mathbf{V}^{(1)}$ prin adăugarea unei mărimi oarecare, pozitiv semidefinite,

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{W}^{1/2}O_N\hat{\mathbf{Y}}^{(1)})^T(\mathbf{W}^{1/2}O_N^T\hat{\mathbf{Y}}^{(1)}).$$

Deoarece pentru $M \gg N_1, N_2$ diferențele $M - N_1$ și $M - N_2$, se pot neglija,

$$\hat{\sigma}_1^2 \leqslant \hat{\sigma}_2^2, \tag{2.58}$$

adică metoda care folosește un număr mare de constante este mai exactă (în sensul erorii pătratice medii de calcul) decît metoda cu un număr mic de constante, cu condiția ca $M \gg N_1, N_2$. Semnul = în (2.58) este valabil numai cînd vitezele de micșorare a $\mathbf{V}^T\mathbf{V}$ și $M - N_1$ vor fi egale cu creșterea numărului de constante, de exemplu, cînd valorile numerice ale constantelor din prima metodă satisfac cele $N_1 - N_2$ condiții. Pentru a lămuri care sînt aceste condiții, vom proceda în modul următor.

În primul rînd înlocuim (2.53) în (2.36):

$$\mathfrak{M}\mathbf{T}\mathbf{X}^{(2)} = \widetilde{\mathbf{Y}}.$$

Vectorul $\overline{\mathbf{X}}^{(1)} = \mathbf{T}\mathbf{X}^{(2)}$ nu este egal cu vectorul $\mathbf{X}^{(1)}$: el are tot atîtea elemente cît și $\mathbf{X}^{(1)}$, dar spre deosebire de acesta, asupra elementelor lui sînt impuse $N_1 - N_2$ condiții suplimentare (deoarece rangul matricii $\mathbf{T}$ este egal cu N_2):

$$\sum_{i=1}^{N_1} c_{li}\bar{x}_i^{(1)} = 0 \quad (l = 1, 2, \ldots, N_1 - N_2)$$

sau

$$\sum_{i=1}^{N_1}\sum_{k=1}^{N_2} c_{li}t_{ik}x_k^{(2)} = 0.$$

Deoarece mărimile $x_k^{(2)}$ sînt independente,

$$\sum_{i=1}^{N_1} c_{li}t_{ik} = 0,$$

astfel că coeficienții c_{li} pot fi aleși drept coeficienți în relațiile liniare care leagă între ele liniile matricii $\mathbf{T}$:

$$\sum_{i=1}^{N_1} c_{li}\mathbf{T}_i = 0 \quad (l = 1,\ 2,\ \ldots,\ N_1 - N_2), \tag{2.59}$$

unde $\mathbf{T}_i$ este vectorul-linie cu indicele i din matricea $\mathbf{T}$. În cazul în care $\mathbf{T}$ este o matrice dreptunghiulară, cea de a doua variantă se obține din prima prin impunerea de condiții suplimentare asupra elementelor vectorului $\mathbf{X}^{(1)}$.

Deoarece problema construirii formulelor de interpolare pentru calculul unor proprietăți fizico-chimice prin metoda celor mai mici pătrate se reduce la căutarea minimului expresiei $\mathbf{V}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{V} = (\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \tilde{\mathbf{Y}})^{\mathrm{T}}\mathbf{W}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \tilde{\mathbf{Y}})$ unde $\mathbf{A} = \mathfrak{N}, \mathfrak{M}$, impunerea asupra lui $\overline{\mathbf{X}}$ a unor condiții suplimentare înrăutățește de regulă rezultatul, adică minimul lui $\mathbf{V}^{(1)\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{V}^{(1)}$ în metoda cu numărul N_1 de constante va fi situat mai jos decît minimul lui $\mathbf{V}^{(2)\mathrm{T}}\ \mathbf{W}\mathbf{V}^{(2)}$ în metoda celor mai mici pătrate, cu numărul N_2 de constante. Atunci $\hat{\sigma}_1^2 < \hat{\sigma}_2^2$, dacă mărimea $\mathbf{V}^{(2)\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{V}^{(2)}$ se micșorează mai repede decît $M - N_2$ cu creșterea lui N_2 la un M fixat. Introducerea unor condiții liniare omogene suplimentare pentru componentele $\mathbf{X}^{(1)}$ arată că acestea încetează să mai fie independente, cu alte cuvinte încetează să mai fie independente numerele corespunzătoare de elemente structurale. Aceasta înseamnă, la rîndul său, că prin introducerea unor astfel de condiții se efectuează trecerea de la schema I la o schemă mai puțin fină, echivalentă cu schema II. Nu vom face în acest caz estimarea altor caracteristici statistice, deoarece s-ar obține expresii destul de voluminoase.

Vom continua examinarea diferitelor cazuri de corelare între două variante de calcul.

4. Numărul de constante din schema I nu este egal cu numărul de constante din schema II (de exemplu $N_2 < N_1$); numerele m_{ij} și n_{ik} sînt corelate prin transformarea liniară neomogenă

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{M}\mathbf{T} + \mathcal{G}, \tag{2.60}$$

unde $\mathcal{G}$ este o matrice cu aceleași dimensiuni ca și $\mathfrak{N}$, iar $g_{ik} = g_k$.

Acest caz se reduce la precedentul, la fel ca și cazul 2 la cazul 1: egalitatea (2.60) se poate reprezenta sub forma relației liniare omogene

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{M}\mathbf{T}\mathcal{H}, \tag{2.61}$$

unde $\mathcal{H}$ se determină din relația

$$\mathcal{H} = \mathbf{E} + (\mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathcal{G}. \tag{2.62}$$

Lipsa izomorfismului sau a homomorfismului

5. Numărul de constante dintr-o metodă este egal sau nu cu numărul de constante din cea de a doua metodă, totuși relațiile de tipul (2.40), (2.47), (2.53) și (2.60) lipsesc în întregime sau numai pentru o parte din numerele de elemente structurale. Prin compararea caracteristicilor statistice nu se poate spune nimic despre precizia relativă a acestor metode, atît timp cît aceste caracteristici nu sînt calculate. În acest caz este mai comod să se folosească procedeul algebric.

Se poate observa că procedeele algebric și statistic duc la o clasificare mai mult sau mai puțin asemănătoare a diferitelor cazuri de relații între schemele de calcul. Evident că la lucrul cu clase concrete de compuși chimici procedeul algebric este cel mai potrivit pentru etapa inițială de analiză a diferitelor scheme în cazul alegerii acestora pentru efectuarea calculelor. Procedeul statistic dă rezultatele cele mai complete în calculul constantelor și în calcule pentru alți compuși din clasa respectivă, care nu se folosesc la calculul constantelor.

4. Comparație între diferitele scheme concrete de calcul al proprietăților fizico-chimice

Pe baza procedeelor expuse mai sus, vom compara între ele unele metode mai cunoscute, ale căror formule de calcul sînt funcții liniare omogene de numerele de elemente structurale ale moleculelor. Deosebirea dintre metode se reduce la mijlocul de alegere a tipurilor de elemente structurale. Vom alege alcanii drept clasă de substanțe pentru care vom scrie formulele de calcul obținute prin diferite metode. Motivul unei astfel de alegeri este simplu: nu are sens să supraîncărcăm materialul ilustrativ cu expresii voluminoase și cu calcule, pentru alcani aceste scheme obținîndu-se cel mai simplu. Rezultatele finale și concluziile se generalizează fără greutate pentru alte clase de substanțe.

Vom grupa metodele propuse de diferiți autori după numărul de constante liniar independente care apar în formulele de calcul. Pe baza celor expuse anterior, pentru motive de uniformitate, notăm cu $\mathbf{A}_i$ matricile $\mathfrak{N}$ și $\mathfrak{M}$.

Două constante

1. Metoda lui Tatevski. Clasificarea pe atomi fără a considera înconjurarea. Relația pentru calculul unei proprietăți fizico-chimice a alcanilor are forma

$$\hat{y} = n_{\mathrm{H}}\hat{x}_{\mathrm{H}} + \hat{x}_{\mathrm{C}}n_{\mathrm{C}}, \tag{2.63}$$

unde n_H și n_C sînt numerele de atomi H și C în moleculele alcanilor, $\hat{x}_H$ și $\hat{x}_C$ (ca și mărimile analoage din toate relațiile următoare) sînt constante determinate din datele experimentale, iar $\hat{y}$ este valoarea calculată a proprietății fizico-chimice respective. Matricea compusă din numerele de elemente structurale n_H și n_C pentru o serie oarecare de alcani o notăm cu $\mathbf{A}_1$*.

2. Metoda lui Tatevski. Clasificarea pe legături fără a considera înconjurarea. Relația de calcul are în acest caz forma

$$\hat{y} = \hat{x}_{C-H} n_{C-H} + \hat{x}_{C-C} n_{C-C}, \tag{2.64}$$

unde n_{C-H} și n_{C-C} sînt numerele de legături C—H și C—C în moleculele de alcani. Matricea alcătuită din aceste numere pentru o aceeași serie de alcani o notăm cu $\mathbf{A}_2$.

3. Metoda lui Benson și Buss. Aproximația de ordinul zero și aproximația de ordinul întîi. În aceste aproximări, pentru relațiile de calcul se obțin expresii identice cu (2.63) și (2.64).

Să vedem cum sînt corelate între ele aproximările 1 și 2 din metoda lui Tatevski. Deoarece între numerele de legături C—C și C—H și numerele de atomi C și H din alcani există relațiile

$$n_{C-C} = n_C - 1, \quad n_{C-H} = 2n_C + 2, \tag{2.65}$$

de unde rezultă, în particular, că

$$1/4 n_{C-H} - 1/2 n_{C-C} = 1, \tag{2.66}$$

între $\mathbf{A}_1$ și $\mathbf{A}_2$ există o transformare liniară neomogenă:

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_2\mathbf{E} + \mathbf{G},$$

unde **G** este o matrice cu elementele $g_{i1} = g_1 = 0$, $g_{i2} = g_2 = 1$ iar **E** este matricea unitate.

Ținînd seama de (2.66), această egalitate se poate aduce la forma

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_2\mathbf{E}\mathbf{H},$$

cu matricea $\mathbf{H} = \begin{Vmatrix} 1 & 1/4 \\ 0 & 1/2 \end{Vmatrix}$, de rang 2, adică avem cazul 2. Rezultatul obținut arată că aproximările examinate sînt echivalente. Calculul numeric al lui $\Delta H_f^0(l)$ pentru $M = 38$ a dat $\hat{\sigma}_1^2 = \hat{\sigma}_2^2 = 1,44$ kcal/mol ($\hat{\sigma}_1$ este abaterea pătratică medie în clasificarea pe atomi, iar $\hat{\sigma}_2$ — în clasificarea pe legături).

---

* Elementele matricii $\mathbf{A}_1$, ca și cele ale matricilor care apar în cele ce urmează pentru diferite metode, sînt dispuse în aceeași succesiune ca și în relațiile de calcul corespunzătoare. (*N.A.*)

1. Metoda lui Zahn. O proprietate fizico-chimică se reprezintă ca o sumă de mărimi care revin fiecărei legături și fiecărei perechi de legături vecine, care au un atom comun (se ia în considerare „interacția" legăturilor vecine). Pentru alcani, ecuația care exprimă această metodă poate fi scrisă sub forma

$$\hat{y} = \hat{x}_{C-C} n_{C-C} + \hat{x}_{C-H} n_{C-H} + \hat{x}_{C-C,C-C} n_{C-C,C-C} + \hat{x}_{C-C,C-H} n_{C-C,C-H} + \\ + \hat{x}_{C-H,\,C-H} n_{C-H,\,C-H},$$

unde $n_{C-C,\,C-C}$, $n_{C-C,\,C-C}$ și $n_{C-H,\,C-H}$ sînt numerele de perechi de legături care au un atom comun. Această relație nu se poate aplica direct pentru calculul unei proprietăți fizico-chimice, deoarece nu toate variabilele din ea sînt independente. Într-adevăr,

$$n_{C-C,\,C-C} + n_{C-C,\,C-H} + n_{C-H,\,C-H} = 3/2 n_{C-H} + 3n_{C-C};$$

$$n_{C-C,\,C-H} + 2n_{C-H,\,C-H} = 3n_{C-H}.$$

Din aceste două ecuații se pot, de exemplu, exprima variabilele $n_{C-C,\,C-H}$ și $n_{C-H,\,C-H}$ prin variabilele n_{C-C}, n_{C-H} și $n_{C-C,\,C-C}$. Relația de calcul în metoda lui Zahn va conține atunci numai trei variabile independente:

$$\hat{y} = \hat{x}'_{C-C} n_{C-C} + \hat{x}'_{C-H} n_{C-H} + \hat{x}'_{C-C,\,C-C} n_{C-C,\,C-C}, \tag{2.67}$$

unde $\hat{x}'_{C-C}$, $\hat{x}'_{C-H}$ și $\hat{x}'_{C-C,\,C-C}$ sînt combinații liniare ale constantelor din relația inițială.

Matricea formată din numerele de elemente structurale corespunzătoare formulei (2.67) o notăm cu $\mathbf{A}_3$.

2. Metoda lui Allen. Se discută clasificarea elementelor structurale fără a ține seama de izomeria de rotație. Allen a folosit o metodă de calcul în care drept elemente structurale au fost alese legături, ținîndu-se seama de interacția dintre atomi independenți vecini. Metoda permite diferite aproximări, în funcție de cît de îndepărtate sînt interacțiile care se iau în considerare.

În aproximarea examinată, cînd nu se ia în considerare izomeria de rotație, relația de calcul are forma

$$\hat{y} = \hat{x}_{C-C} n_{C-C} + \hat{x}_{C-H} n_{C-H} + \hat{x}_{CCC} n_{CCC}, \tag{2.68}$$

unde n_{CCC} este numărul de perechi de atomi C divizați prin Z—legături. Matricea formată din numerele de elemente structurale o notăm cu $\mathbf{A}_4$.

Dacă se compară relațiile (2.67) și (2.68), se constată că acestea se deosebesc numai prin cei trei termeni ai săi, dar se dovedește că $n_{C-C, C-C} = n_{CCC}$. Deci $\mathbf{A}_3 = \mathbf{A}_4$.

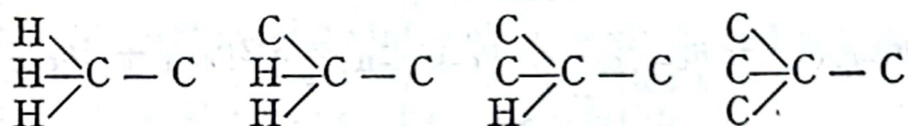
Astfel metoda lui Zahn și aproximarea examinată a metodei lui Allen sînt identice.

Patru constante

1. Metoda lui Tatevski. Clasificarea pe atomi cu considerarea primei înconjurări. Relația de calcul pentru alcani (după eliminarea numerelor de elemente structurale ale atomului H, ca fiind liniar dependente), este

$$\hat{y} = \hat{x}_1 n_1 + \hat{x}_2 n_2 + \hat{x}_3 n_3 + \hat{x}_4 n_4, \quad (2.69)$$

unde n_1, n_2, n_3 și n_4 sînt numerele de elemente structurale:



Matricea corespunzătoare o notăm cu $\mathbf{A}_5$.

2. Metoda lui Souders-Franklin. În această metodă, elementele structurale sînt radicali și grupe funcționale de tipul CH_3, CH_2, OH, $C\langle^{O}_{H}$ etc. Relația pentru calculul unei proprietăți fizico-chimice a alcanilor este următoarea:

$$\hat{y} = \hat{x}_{CH_3} n_{CH_3} + \hat{x}_{CH_2} n_{CH_2} + \hat{x}_{CH} n_{CH} + \hat{x}_C n_C, \quad (2.70)$$

unde n_{CH_3}, n_{CH_2} și n_C sînt numerele de radicali CH_3, CH_2, CH și C în moleculele alcanilor. Matricea formată din numerele elementelor o notăm cu $\mathbf{A}_6$.

3. Metoda lui Benson și Buss. Aproximația de ordinul 2: aditivitate de grup. În această metodă, relația de calcul este identică cu cea din metoda lui Souders-Franklin, numai că se folosește o altă terminologie. Matricea corespunzătoare acestei formule o notăm cu $\mathbf{A}_7$.

4. Metoda lui Laidler. În metoda lui Laidler, toate legăturile C — C din alcani se consideră echivalente, adică se introduce un element structural al legăturii fără a considera înconjurarea sa. Pentru legătura C — H se ia în considerare înconjurarea cea mai apropiată: C_1—H, C_2—H și C_3—H, unde C_1, C_2 și C_3 sînt primul, al doilea și al treilea atom de carbon. Relația de calcul a metodei este

$$\hat{y} = \hat{x}_{C-C} n_{C-C} + \hat{x}_{C_1-H} n_{C_1-H} + \hat{x}_{C_2-H} n_{C_2-H} + \hat{x}_{C_3-H} n_{C_3-H}. \quad (2.71)$$

Matricea formată din numerele de elemente structurale o notăm cu $\mathbf{A}_8$.

Pentru matricile $\mathbf{A}_5$, $\mathbf{A}_6$, $\mathbf{A}_7$ și $\mathbf{A}_8$ sînt adevărate relațiile

$$\mathbf{A}_5 = \mathbf{A}_6 = \mathbf{A}_7, \quad \mathbf{A}_8 = \mathbf{A}_5\mathbf{T} + \mathbf{G},$$

$$\mathbf{T} = \left\| \begin{matrix} 1 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right\|.$$

G este o matrice de dimensiuni $M \times 4$, avînd elementele $g_{i1} = -1$, $g_{i2} = g_{i3} = g_{i4} = 0$ $(i = 1, 2, \ldots, M)$. Rangul matricii **T** este 4. Folosind rezultatele din paragraful precedent, ajungem la concluzia că metodele examinate sînt echivalente.

Cinci constante

1. Metoda lui Bernstein. În metoda lui Bernstein, o proprietate fizico-chimică este reprezentată ca o sumă de mărimi, care se datoresc interacțiilor dintre perechi de atomi. În acest caz se examinează interacții între perechi de doi atomi legați direct și atomi dispuși peste unul și peste doi atomi în lanțul molecular. Pentru alcani, relația este

$$\hat{y} = \hat{x}_{CC}\xi_{CC} + \hat{x}_{CH}\xi_{CH} + \hat{y}_{CC}\eta_{CC} + \hat{y}_{CH}\eta_{CH} + \hat{y}_{HH}\eta_{HH} +$$

$$+ \hat{z}^t_{CC}y^t_{CC} + \hat{z}^g_{CC}y^g_{CC} + \hat{z}^t_{CH}y^t_{CH} + \hat{z}^g_{CH}y^g_{CH} + \hat{z}^t_{HH}y^t_{HH} + \hat{z}^g_{HH}y^g_{HH}.$$

Notațiile din această relație vor fi clasificate mai jos.

În forma reprezentată, relația nu este utilă pentru calculul proprietăților fizico-chimice, deoarece numerele de interacții în această formulă sînt corelate între ele prin relații liniare:

$$\eta_{CH} = 6\xi_{CC} - 2\eta_{CC},$$

$$\eta_{HH} = -3\xi_{CC} + 3/2\xi_{CH} + \eta_{CC},$$

$$6\xi_{CC} = \zeta^t_{HH} + \zeta^g_{CH} + \zeta^g_{CC},$$

$$3\xi_{CC} = \zeta^t_{HH} + \zeta^t_{CC} + \zeta^t_{CC},$$

$$6\eta_{CC} = (\zeta^t_{CH} + 2\zeta^t_{CC}) + (\zeta^g_{CH} + 2\zeta^g_{CC}),$$

$$\zeta^g_{CH} + 2\zeta^g_{CC} = 2(\zeta^g_{CH} + 2\zeta^t_{CC}).$$

Clasificarea interacțiilor dintre perechi de atomi în alcani, după Bernstein (prin puncte sînt unite perechile de atomi a căror interacție se consideră)

Forma interacției	Constanta în relație	Numărul de interacții de un anumit tip în moleculă	Forma interacției	Constanta în relație	Numărul de interacții de un anumit tip în moleculă
C⋯C	$\hat{x}_{CC}$	ξ_{CC}	C–C–C–C (C⋯C)	$\hat{z}^{g}_{CC}$	ζ^{g}_{CC}
C⋯H	$\hat{x}_{CH}$	ξ_{CH}	H–C–C–C (H⋯C)	$\hat{z}^{t}_{CH}$	ζ^{t}_{CH}
C–C–C (C⋯C)	$\hat{y}_{CC}$	η_{CC}	H–C–C–C (H⋯C)	$\hat{z}^{g}_{CH}$	ζ^{g}_{CH}
C–C–H (C⋯H)	$\hat{y}_{CH}$	η_{CH}	H–C–C–H (H⋯H)	$\hat{z}^{t}_{HH}$	ζ^{t}_{HH}
H–C–H (H⋯H)	$\hat{y}_{HH}$	η_{HH}	H–C–C–H (H⋯H)	$\hat{z}^{g}_{HH}$	ζ^{g}_{HH}
C–C–C–C (C⋯C)	$\hat{z}^{t}_{CC}$	ζ^{t}_{CC}			

Dacă drept numere independente de elemente structurale se aleg ξ_{CC}, ξ_{CH}, η_{CC}, ζ^{t}_{CC} și ζ^{g}_{CC}, atunci relația finală de calcul în metoda lui Bernstein, în această aproximație, conține în total 5 constante:

$$\hat{y} = \hat{x}'_{CC}\xi_{CC} + \hat{x}'_{CH}\xi_{CH} + \hat{y}'_{CC}\eta_{CC} + \hat{z}'^{t}_{CC}\zeta^{t}_{CC} + \hat{z}'^{g}_{CC}\zeta^{g}_{CC}. \qquad (2.72)$$

În această relație, constantele $\hat{z}'_{CC}$, $\hat{x}'_{CH}$, $\hat{y}'_{CC}$, $\hat{z}'^{t}_{CC}$ și $\hat{z}'^{g}_{CC}$ sînt combinații liniare de 11 constante din relația inițială. Matricea formată din numerele ξ_{CC}, ξ_{CH}, η_{CC}, ζ^{t}_{CH}, și ζ^{g}_{CC} o notăm cu $\mathbf{A}_9$.

2. Metoda lui Allen. Clasificarea ținînd seama de izomeria de rotație Relația de calcul pentru alcani are forma

$$\hat{y} = \hat{x}_{C-C}n_{C-C} + \hat{x}_{C-H}n_{C-H} + \hat{y}_{CC}\eta_{CC} + \hat{z}^{t}_{CC}\zeta^{t}_{CC} + \hat{z}^{g}_{CC}\zeta^{g}_{CC},$$

unde n_{C-C} și n_{C-H} sînt numerele de legături C—C și C—H din molecule.

Matricea formată din numerele de elemente structurale în cazul dat este $\mathbf{A}_{10}$. Aproximările examinate în cadrul metodelor lui Bernstein și Allen sînt identice, deoarece $\mathbf{A}_9 = \mathbf{A}_{10}$.

Opt constante

Metoda lui Bernstein ținînd seama de izomeria de rotație. În metoda lui Bernstein, variabilele independente din relația (2.72) sînt astfel alese încît aceasta să fie adevărată numai pentru izomerii *trans*. Pentru calculul proprietăților fizico-chimice ale unui amestec de izomeri, așa cum există în realitate, Bernstein a introdus următorii trei termeni în această relație:

$$\hat{y} = \hat{x}_{CC}\xi_{CC} + \hat{x}_{CH}\xi_{CH} + \hat{y}_{CC}\eta_{CC} + \hat{z}^{t}_{CC}\zeta^{t}_{CC} + \hat{z}^{g}_{CC}\zeta^{g}_{CC} -$$
$$- \hat{x}_{22}n_{22} - \hat{x}_{23}n_{23} - \hat{x}_{33}n_{33}, \qquad (2.73)$$

unde n_{22}, n_{23} și n_{33} sînt numerele de legături $C_2 - C_2$, C_2—C_3 și C_3—C_3 care apar la o altă clasificare a elementelor structurale, diferită de interacțiile între perechi. În acest caz sînt opt variabile independente: ξ_{CC}, ξ_{CH}, η_{CC}, ζ^{t}_{CC}, ζ^{g}_{CC}, n_{22}, n_{23} și n_{33}. Matricea structurală formată din acestea o notăm cu $\mathbf{A}_{11}$.

Zece constante

Metoda lui Tatevski. Clasificarea pe legături ținînd seama de prima înconjurare. Relația de calcul pentru alcani (după eliminarea numerelor liniar dependente de elemente structurale):

$$\hat{y} = \hat{x}_{11}n_{11} + \hat{x}_{12}n_{12} + \hat{x}_{13}n_{13} + \hat{x}_{14}n_{14} + \hat{x}_{22}n_{22} +$$
$$+ \hat{x}_{23}n_{23} + \hat{x}_{24}n_{24} + \hat{x}_{33}n_{33} + \hat{x}_{34}n_{34} + \hat{x}_{44}n_{44}, \qquad (2.74)$$

unde n_{ij} sînt numerele de legături C—C din moleculele alcanilor iar indicii i și j arată caracterul primar, secundar, terțiar sau cuaternar al atomului C care participă la formarea legăturii. Matricea structurală formată din numerele n_{ij} o notăm cu $\mathbf{A}_{12}$.

Metoda lui Tatevski. Clasificarea pe legături ținînd seama de prima înconjurare și de izomeria de rotație. Relația de calcul a metodei este

$$\hat{y} = \hat{x}_{11}n_{11} + \hat{x}_{12}n_{12} + \hat{x}_{13}n_{13} + \hat{x}_{14}n_{14} + \hat{x}^t_{22}n^t_{22} + \hat{x}^g_{22}n^g_{22} +$$
$$+ \hat{x}^t_{23}n^t_{23} + \hat{x}^g_{23}n^g_{23} + \hat{x}_{24}n_{24} + \hat{x}^t_{33}n^t_{33} + \hat{x}^g_{33}n^g_{33} + \hat{x}_{34}n_{34} + \hat{x}_{44}n_{44}. \quad (2.75)$$

Indicii t și g se referă la configurațiile *trans* și *gauche* ale elementelor structurale corespunzătoare. Matricea structurală este $\mathbf{A}_{13}$.

Să clarificăm acum legătura dintre diferite aproximări ale metodei lui Tatevski și metoda lui Bernstein.

a) Aproximarea pe legături fără considerarea înconjurării și cu considerarea primei înconjurări. În acest caz,

$$\mathbf{A}_2 = \mathbf{A}_{12}\mathbf{T}_1, \quad (2.76)$$

$$\mathbf{T}_1 = \begin{Vmatrix} 6 & 1 \\ 4 & 1 \\ 10/3 & 1 \\ 3 & 1 \\ 2 & 1 \\ 4/3 & 1 \\ 1 & 1 \\ 2/3 & 1 \\ 1/3 & 1 \\ 0 & 1 \end{Vmatrix}.$$

Rangul matricii $\mathbf{T}_1$ este 2 și între vectorii-linie ai acesteia există șase relații liniare. Folosind rezultatele din §3, putem afirma că $\hat{\sigma}^2_{12} < \hat{\sigma}^2_2$. Calculul numeric al lui $\Delta H^0_f(l)$ a dat pentru $M = 38$, $\hat{\sigma}^1_{12} = 0{,}20$ kcal/mol și $\hat{\sigma}^2_2 = 1{,}44$ kcal/mol.

b) Aproximarea pe atomi fără considerarea înconjurării și pe atomi cu considerarea primei înconjurări. Între matricile $\mathbf{A}_1$ și $\mathbf{A}_5$ există o transformare liniară omogenă:

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_5\mathbf{T}_2, \quad (2.77)$$

$$\mathbf{T}_2 = \begin{Vmatrix} 3 & 1 \\ 2 & 1 \\ 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{Vmatrix}.$$

Rangul matricii $\mathbf{T}_2$ este 2 și între vectorii-linie ai acesteia există două relații liniare:

$$\vec{t}_1 = 3\vec{t}_3 - 2\vec{t}_4, \qquad \vec{t}_2 = 2\vec{t}_3 - \vec{t}_4.$$

Folosind iarăși rezultatele din §3, putem afirma că $\hat{\sigma}_5^2 < \hat{\sigma}_1^2$.

c) Ne referim acum la schemele de calcul pe atomi și pe legături cu considerarea primei înconjurări. Între numerele de elemente structurale din aceste două scheme există o transformare liniară omogenă:

$$\mathbf{A}_5 = \mathbf{A}_{12}\, \mathbf{T}_3, \tag{2.78}$$

$$\mathbf{T}_3 = \begin{Vmatrix} 2 & & & \\ 1 & 1/2 & & \\ 1 & & 1/3 & \\ 1 & & & 1/4 \\ & 1 & & \\ & 1/2 & 1/3 & \\ & 1/2 & & 1/4 \\ & & 2/3 & \\ & & 1/3 & 1/4 \\ & & & 1/2 \end{Vmatrix}.$$

Rangul matricii $\mathbf{T}_3$ este 4 și între vectorii-linie ai acesteia există șase relații liniare. La trecerea de la schema pe legături cu considerarea primei înconjurări la o schemă echivalentă schemei pe atomi cu considerarea primei înconjurări, se aplică deci constantelor șase condiții suplimentare, ceea ce micșorează exactitatea relației de calcul: pentru $\Delta H_f^0(l)$ se găsește $\hat{\sigma}_{12}^2 = 0{,}20$ kcal/mol și $\hat{\sigma}_5^2 = 0{,}56$ kcal/mol.

d) Ecuațiile (2.72) și (2.73) din metoda lui Bernstein pot fi corelate cu ecuația (2.75) din metoda lui Tatevski. Între matricile $\mathbf{A}_9$, $\mathbf{A}_{11}$ și $\mathbf{A}_{13}$ există următoarele relații:

$$\mathbf{A}_9 = \mathbf{A}_{13}\mathbf{T}_4,$$

$$\mathbf{A}_{11} = \mathbf{A}_{13}\mathbf{T}_5.$$

Matricea $\mathbf{T}_5$ este o matrice de forma

$$\mathbf{T}_5 = \left\| \begin{matrix} 1 & 6 & & & & & & \\ 1 & 4 & 1/2 & & & & & \\ 1 & 10/3 & 1 & & & & & \\ 1 & 3 & 3/2 & & & & & \\ 1 & 2 & 1 & 1 & & -1 & & \\ 1 & 2 & 1 & & 1 & -1 & & \\ 1 & 4/3 & 3/2 & & 2 & & -1 & \\ 1 & 4/3 & 3/2 & 1 & 1 & & -1 & \\ 1 & 1 & 2 & 1 & 2 & & & \\ 1 & 2/3 & 2 & 2 & 2 & & & -1 \\ 1 & 2/3 & 2 & 1 & 3 & & & -1 \\ 1 & 1/3 & 5/2 & 2 & 4 & & & \\ 1 & & 3 & 3 & 6 & & & \end{matrix} \right\| .$$

Matricea $\mathbf{T}_4$ este aceeași cu matricea $\mathbf{T}_5$, fără ultimele trei coloane. Rangul matricii $\mathbf{T}_4$ este 5, iar al matricii $\mathbf{T}_5$ este 8. La trecerea de la aproximarea prin metoda lui Tatevski, cînd se ia în considerare izomeria de rotație, la aproximarea cu cinci constante din metoda lui Bernstein, asupra constantelor se aplică șapte condiții suplimentare; la trecerea la aproximarea cu opt constante din metoda lui Bernstein, aceste condiții suplimentare sînt în număr de patru. Prin urmare, relațiile (2.72) și (2.73) vor da rezultate mai puțin exacte în comparație cu (2.75).

Este natural ca aceste concluzii teoretice să fie adevărate în cadrul unei statistici suficient de bune, cînd $M \gg N$. Din cele amintite mai înainte, în cazul în care M este comparabil ca ordin de mărime cu N, se pot observa și excepții de la regula generală.

5. Cercetarea fundamentării calculului proprietăților fizico-chimice ale substanțelor pe baza unor relații semiempirice, prin examinarea determinării sistemelor de ecuații liniare

Determinarea constantelor din relațiile liniare folosite în calculul proprietăților fizico-chimice se reduce la rezolvarea unor sisteme de ecuații supradeterminate de tip

$$\sum_{j=1}^{N} n_{ij} x_j = \widetilde{y}_i \quad (i = 1, 2, \ldots, M) \tag{2.79}$$

sau, în formă matricială,

$$\mathfrak{N}\mathbf{X} = \widetilde{\mathbf{Y}}, \tag{2.80}$$

unde x_j sînt constantele căutate, n_{ij} este numărul de elemente structurale din molecula cu indicele i, iar $\tilde{y}_i$ este valoarea experimentală a proprietății y. Deoarece sistemul (2.79) este incompatibil, pentru rezolvarea lui se folosește una dintre metodele descrise în partea I, cap. 2, de obicei metoda celor mai mici pătrate, în care sistemul de ecuații (2.80) se transformă în sistemul

$$\mathbf{C}\mathbf{X} = \mathcal{N}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{Y}}, \tag{2.81}$$

unde

$$\mathbf{C} = \mathcal{N}^{\mathrm{T}}\mathcal{N}, \tag{2.82}$$

a cărui soluție este

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}^{-1}\mathcal{N}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{Y}} \tag{2.83}$$

(pentru simplitate, în aceste ecuații nu scriem matricea ponderală **W**).

La rezolvarea unor sisteme de ecuații de tipul (2.81) apar cîteva surse de inexactitate pentru **X**. Prima dintre acestea nu este legată direct de tipul sistemului (2.81), ci este determinată de faptul că partea dreaptă a unor ecuații de tip (2.80) este rezultatul unor măsurări fizico-chimice, astfel că vectorul $\tilde{\mathbf{Y}}$ include erori experimentale și exactitatea lui nu poate fi mai mare decît exactitatea datelor experimentale utilizate.

O a doua sursă esențială de erori poate fi, de regulă, necesitatea rotunjirii numerelor în procesul rezolvării. Această sursă de inexactitate devine perceptibilă în prezența unei a treia surse: liniile și coloanele matricii **C** sînt aproape liniar dependente. O dependență liniară exactă nu există în acest caz, totuși ea există aproximativ. Dacă este așa, determinantul matricii **C** (det**C**) este apropiat de zero, astfel că matricea $\mathbf{C}^{-1}$ și, prin urmare, și soluția **X**, se determină cu o eroare mare. Totodată erorile experimentale vor distorsiona puternic valorile numerice ale constantelor căutate în relațiile pentru calculul proprietăților fizico-chimice. Cîteodată soluția care se obține este departe de cea reală, adică cea care ar fi fost în cazul vectorului $\tilde{\mathbf{Y}}$ exact.

Introducem definiția determinării sistemelor de ecuații algebrice liniare (pentru o matrice $\mathcal{N}$ dată). Sistemul de ecuații algebrice se numește bine determinat dacă unor mici modificări ale componentelor vectorului $\tilde{\mathbf{Y}}$ le corespund modificări mici ale soluției **X**, și reciproc. Sistemul este prost determinat dacă modificări mici ale vectorului $\tilde{\mathbf{Y}}$ atrag după ele modificări mari ale soluției **X**. Determinarea poate fi caracterizată cel mai simplu prin mărimea determinantului det**C**. Dacă determinantul are o valoare mică, sistemul este prost determinat (part. I, cap. 2, §5). Pentru a introduce un etalon cu care s-ar putea

compara, determinantul se normează, adică fiecare linie a acestuia se împarte cu

$$\sqrt{\mathbf{C}_i\mathbf{C}_i^T} = \sqrt{\sum_{j=1}^{N} c_{ij}^2},$$

astfel că

$$\det \mathbf{C}_N = \det \mathbf{C}\left[\prod_i \sum_{j=1}^{N} c_{ij}^2\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{2.84}$$

Aici $\mathbf{C}_i$ este vectorul-linie alcătuit din elementele liniei i a matricii $\mathbf{C}$, iar $\sqrt{\mathbf{C}_i\mathbf{C}_i^T}$ este lungimea acestuia. Dacă $\det\mathbf{C}_N \approx 1$, sistemul este bine determinat, dacă $\det\mathbf{C}_N \approx 0$, sistemul este prost determinat.

Exemplu. Fie un sistem de patru ecuații cu patru necunoscute, a cărui matrice $\mathbf{C}$ este egală cu

$$\begin{Vmatrix} 44 & 38 & 12 & 51 \\ 38 & 42{,}9 & 8 & 34 \\ 12 & 8 & 3{,}97 & 17 \\ 51 & 34 & 17 & 73{,}1 \end{Vmatrix},$$

iar

$$\det\mathbf{C} = 12{,}3522.$$

Pentru cei doi vectori din partea dreaptă a sistemului:

$$\tilde{\mathbf{Y}}_1 = \begin{Vmatrix} 12026{,}17 \\ 11256{,}59 \\ 3088{,}65 \\ 13137{,}60 \end{Vmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{Y}}_2 = \begin{Vmatrix} 12026{,}77 \\ 11256{,}00 \\ 3088{,}10 \\ 13138{,}20 \end{Vmatrix},$$

care se deosebesc unul de altul cu maximum 0,60 în fiecare componentă, obținem două soluții:

$$\hat{\mathbf{X}}_1 = \begin{Vmatrix} 154{,}7147 \\ 108{,}0613 \\ 106{,}8453 \\ -3{,}3284 \end{Vmatrix}, \quad \hat{\mathbf{X}}_2 = \begin{Vmatrix} 167{,}7927 \\ 101{,}5528 \\ -14{,}8864 \\ 18{,}8926 \end{Vmatrix},$$

care se deosebesc mai mult în mod special în componentele a treia și a patra. Sistemul este deci prost determinat. Un argument în plus pentru aceasta este și mărimea determinantului normat,

$$\det\mathbf{C}_N = 1{,}0718 \cdot 10^{-6}.$$

Nu este greu să se înţeleagă la ce erori poate duce calculul fără cercetarea determinării sistemului. De exemplu, cercetarea determinării sistemelor de ecuaţii [3] obţinute la evaluarea constantelor din formulele de calcul al entalpiilor de formare a alcanilor şi a derivaţilor funcţionali ai acestora (alcooli, aldehide, cetone, acizi, eteri simpli şi micşti, tioalcooli, sulfuri, sulfone, sulfoxizi, compuşi cu azot, azotaţi şi azotiţi), a dus la următoarele concluzii:

1. Sistemele de ecuaţii folosite la evaluarea constantelor sînt prost determinate ($\det \mathbf{C}_N \sim 10^{-3} - 10^{-7}$).

2. Obţinerea unei matrici ortogonale $\mathbf{C}$ cu $\det \mathbf{C} = 1$ este, în general, imposibilă în astfel de probleme, deoarece $\mathbf{C}$ este o matrice simetrică pozitiv definită. De aceea, pentru ca matricea $\mathbf{C}$ să fie ortogonală, ea trebuie să fie diagonală sau să se deosebească de o astfel de matrice printr-o permutare a liniilor sau coloanelor. Aceasta înseamnă că formulele structurale ale compuşilor chimici din care se evaluează constantele trebuie să conţină numai un tip de elemente structurale, ceea ce în moleculele reale se întîlneşte foarte rar.

3. Determinarea poate fi îmbunătăţită folosindu-se pentru o parte din constante valori obţinute de la alte clase de compuşi pentru care există date experimentale certe. De exemplu, pentru derivaţii funcţionali ai hidrocarburilor alifatice se pot folosi valori ale unor constante găsite pentru alcani.

Deoarece sistemele de ecuaţii folosite pentru evaluarea constantelor sînt prost determinate, este necesar să se urmărească dependenţa erorilor de estimare a vectorului $\hat{\mathbf{X}}$ de modificările vectorului $\tilde{\mathbf{Y}}$ în limitele erorilor experimentale. Această dependenţă poate fi exprimată sub forma

$$\delta\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^{T}\delta\hat{\mathbf{Y}}, \tag{2.85}$$

unde $\delta\tilde{\mathbf{Y}}$ este modificarea vectorului $\tilde{\mathbf{Y}}$ şi $\delta\hat{\mathbf{X}}$ este modificarea corespunzătoare a vectorului $\hat{\mathbf{X}}$.

Folosind relaţia (2.85) se pot estima numai valorile maxime posibile pentru $\delta\hat{\mathbf{X}}$. Deoarece semnele componentelor vectorului $\delta\tilde{\mathbf{Y}}$ sînt necunoscute, alegînd semnele componentelor vectorului $\delta\tilde{\mathbf{Y}}$ pentru matricea $\mathbf{U} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^{T}$ astfel ca produsele elementelor liniei i a matricii $\mathbf{U}$ cu $\delta\tilde{y}_i$ să fie de un singur semn, se pot obţine modificările maxime posibile ale constantelor $\delta\hat{x}_j$. O astfel de estimare s-a făcut la calculul entalpiilor de formare a alcanilor în aproximarea pe atomi, fără considerarea înconjurării, adică atunci cînd elementele structurale sînt atomii C şi H. Au fost obţinute următoarele rezultate: max $\delta x_H = \pm 1{,}05$ kcal/mol, max $\delta x_C = \pm 2{,}40$ kcal/mol (x_H şi x_C fiind în formula de calcul constante referitoare la atomii H şi C) pentru o eroare experimentală medie de 0,5 kcal/mol. Prin urmare abaterile de la constante datorate oscila-

ţiilor componentelor vectorului $\widetilde{\mathbf{Y}}$ în limitele erorilor experimentale pot fi destul de mari.

Estimarea statistică pentru max $\delta\hat{x}_j$ este jumătate din intervalul de încredere $I_\beta^{(j)}$. Compararea max δx_H şi max δx_C cu intervalele de încredere pentru x_H şi x_C, $(1/2)\ I_{0,95}(x_H) = 0,97$ kcal/mol şi $(1/2)\ I_{0,95}(x_C) = 2,18$ kcal/mol, arată că max δx_H şi max δx_C coincid cu $(1/2) I_{0,95}(x_H)$ şi $(1/2)\ I_{0.95}(x_C)$ în limitele de 0,2 kcal/mol, adică rezultatele algebrice şi probabilistic-statistice concordă bine unele cu altele.

Din egalitatea (2.85) şi din egalitatea $D(\hat{x}_j) = \hat{\sigma}^2\{\mathbf{C}^{-1}\}_{jj}$, unde $D(\hat{x}_j)$ este dispersia constantei $\hat{x}_j$, $\hat{\sigma}^2 = \dfrac{\mathbf{V}^T\mathbf{V}}{M - N}$, iar $\mathbf{V} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{X}} - \widetilde{\mathbf{Y}}$, se poate trage concluzia că $\delta\hat{x}_j$ şi $D(\hat{x}_j)$ şi, deci, şi intervalele de încredere pentru $\hat{x}_j$, depind de mărimile elementelor matricii $\mathbf{C}^{-1}$. Deoarece elementele lui $\{\mathbf{C}^{-1}\}_{ij}$ cresc cu înrăutăţirea determinării sistemului (2.81), cu cît sistemul de ecuaţii este mai prost determinat, cu atît vectorul $\widetilde{\mathbf{X}}$ va fi determinat cu o exactitate mai mică pentru unul şi acelaşi $\delta\widetilde{\mathbf{Y}}$. Astfel, de exemplu, la micşorarea $\det\mathbf{C}_N$ cu un ordin de mărime, în calcularea lui $\Delta H_f^0(l)$ pentru combinaţiile azotului, intervalul de încredere pentru una din componente se măreşte la 3,2 kcal/mol.

Deoarece determinarea sistemelor de ecuaţii din metodele semiempirice influenţează puternic exactitatea estimării constantelor, apare în mod natural întrebarea: pot fi considerate ca avînd o exactitate satisfăcătoare proprietăţile fizico-chimice ale unor noi compuşi dintr-o serie examinată, obţinute pe baza unor relaţii cu constante găsite din sisteme de ecuaţii prost determinate?

Pentru a răspunde la această întrebare, să considerăm fiecare ecuaţie a sistemului (2.80) ca un produs scalar a doi vectori $\vec{n}_i\{n_{i1}, \ldots, n_{iN}\}$ şi $\vec{x}(x_1, \ldots, x_N)$. Din M vectori alegem N vectori liniar independenţi $\vec{n}_i$, trecem prin fiecare pereche din aceşti vectori cîte un plan şi dintre aceste plane păstrăm numai pe cele pentru care vectorii $\vec{n}_i$ sînt situaţi pe aceeaşi parte. Planele care rămîn formează un con θ_α. Dacă se aplică un astfel de procedeu la toţi cei M vectori $\vec{n}_j$, obţinem conul θ_{max}. Aceste conuri sînt reprezentate în fig. 4 pentru cazurile bi- şi tridimensional.

Vectorul $\vec{n}_k$ pentru noul compus se poate descompune în raport cu sistemul de N vectori liniar independenţi:

$$\vec{n}_k = \sum_i c_{ki}\vec{n}_i$$

şi, dacă acest vector este situat în interiorul conului θ_α, coeficienţii

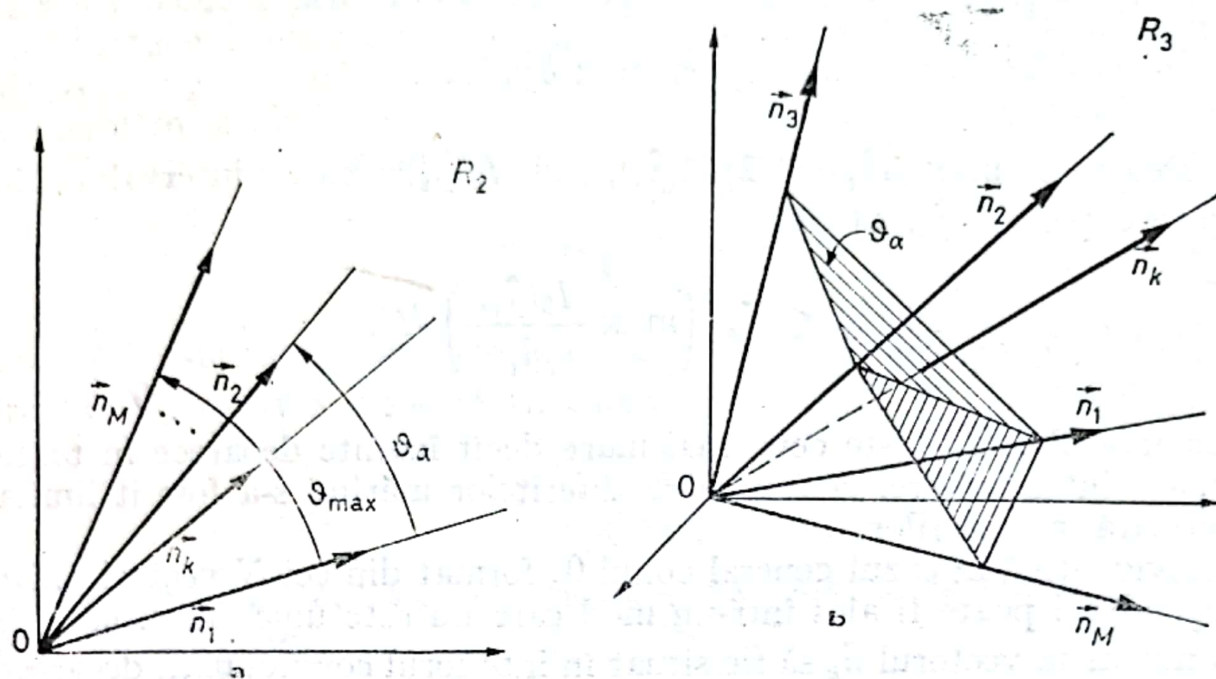


Fig. 4

descompunerii c_{ki} sînt nenegativi, $c_{ki} \geqslant 0$. Introducem vectorii de normare $\vec{n}_i' = \vec{n}_i / \|\vec{n}_i\|$, $\vec{n}_k' = \vec{n}_k / \|\vec{n}_k\|$, astfel că

$$\vec{n}_k' = \sum_i c_{ki}' \vec{n}_i', \tag{2.86}$$

unde $c_{ki}' = c_{ki} \|\vec{n}_i\| / \|\vec{n}_k\|$. Coeficienţii c_{ki}' satisfac relaţiile

$$0 \leqslant c_{ki}' \leqslant 1, \quad \sum_{i,j} c_{ki}' c_{kj}' (\vec{n}_i', \vec{n}_j') = 1,$$

şi deoarece $n_{il} \geqslant 0$ avem

$$\sum_i c_{ki} \leqslant \sqrt{N}.$$

Deoarece $\vec{n}_i \delta \hat{\mathbf{X}} = \delta \hat{y}_i$, din egalitatea (2.86) reiese că

$$\delta \hat{y}_k = | n_k | \sum_i \tilde{c}_{ki} \frac{\delta \hat{y}_i}{|\vec{n}_i|}. \tag{2.87}$$

Această ecuaţie corelează eroarea $\delta \hat{y}_k$ obţinută la calculul unei proprietăţi fizico-chimice a unui nou compus k de erorile $\delta \hat{y}_i$ comise în determinarea proprietăţii pentru cei N compuşi ai căror vectori $\vec{n}_i$ formează conul θ_i. Totodată, estimarea aproximativă superioară pentru $\hat{y}_k$ este egală cu maximul mărimii $\delta \hat{y}_k$ reprezentate prin relaţia (2.87),

$$\max \delta \hat{y}_k \leqslant |\vec{n}_k| \left(\max \frac{\delta y_i}{|n_i|} \right) \sqrt{N}. \tag{2.88}$$

Dacă $|\vec{n}_k| \sim |\vec{n}_i|$, valoarea maxim posibilă se evaluează ca

$$\max \delta\hat{y}_k \leqslant (\max \delta\hat{y}_i)\sqrt{N}.$$

Deoarece $\max \delta\hat{y}_i \approx (1/2)I\beta(\hat{y}_i)$, unde $I_\beta(\hat{y}_i)$ este intervalul de încredere pentru $\hat{y}_i$, atunci

$$I_\beta(\hat{y}_k) \lesssim |\vec{n}_k| \left(\max \frac{I_\beta(\hat{y}_i)}{|\vec{n}_i|}\right)\sqrt{N}.$$

Estimarea obținută este ceva mai mare decît înainte deoarece în toate calculele intermediare, la estimarea diferitelor mărimi s-a folosit limita superioară a valorilor.

Evident că în cazul general conul θ_α format din cei N vectori liniar independenți poate fi ales într-un mod care nu este unic. Esențial este însă numai ca vectorul $\vec{n}_k$ să fie situat în interiorul conului θ_{max}, deoarece în acest caz se poate găsi și conul θ_α, format din $\vec{n}_i$ vectori liniar independenți.

Dacă un vector $\vec{n}_k$ este dispus în afara conului θ_{max}, o parte din coeficienții c_{ki} sînt negativi și nu se mai poate da o estimare pentru $\delta\hat{y}_i$.

Pentru a vedea dacă vectorul $\vec{n}_k$ este plasat în interiorul conului θ_{max} este necesar să se indice limitele de variație a valorilor cosinușilor directori ai vectorilor $\vec{n}_i$ cu axele de coordonate, adică să se calculeze componentele vectorilor normați $\vec{n}_i'$. Normînd vectorul $\vec{n}_k$ și obținînd pentru el mărimile cosinușilor directori, se poate deduce dacă vectorul este sau nu situat în interiorul conului θ_{max}.

Pentru a elimina proasta determinare a sistemelor de ecuații liniare există diferiți algoritmi de regularizare, dintre care unii au fost examinați în part. I, cap. 2. De aceea nu ne vom opri asupra lor în acest paragraf și vom trece la examinarea unei noi probleme, care apare la găsirea constantelor din relațiile liniare.

Așa cum am menționat, o determinare bună sau proastă a sistemelor de ecuații liniare influențează variația mărimii constantelor la modificarea părților drepte din ecuații, acest fapt fiind corelat, de exemplu, de precizarea mărimilor experimentale ale unei proprietăți pentru unii compuși. Variațiile constantelor depind liniar, conform relației (2.85), de modificările părților drepte ale ecuațiilor, iar coeficienții din fața mărimilor $\delta\widetilde{y}_i$ sînt elemente ale matricii $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}^T = (\mathbf{A}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^T$, care este fixată pentru o serie dată de compuși.

În afară de precizarea unor date experimentale pentru compușii care participă în calcul, pot apărea date pentru compuși noi; ne putem așadar întreba cît de mult se pot modifica constantele la luarea în considerare a acestor date noi.

Din motive de simplitate, presupunem că datele inițiale pentru care s-a făcut deja calculul, rămîn nemodificate. Prin adăugarea a m combinații noi, matricea $\mathfrak{N}$ a seriei inițiale de compuși (de dimensiuni $M \times N$) trece în matricea $\mathfrak{N}_1$ (de dimensiuni $M_1 \times N$), unde $M_1 = M + m$. Numerotăm liniile lui $\mathfrak{N}$ astfel ca la început să fie indicii vechilor compuși, iar apoi ai celor noi. Atunci

$$\mathfrak{N}_1 = \left\| \begin{matrix} \mathfrak{N} \\ \delta\mathfrak{N} \end{matrix} \right\|, \tag{2.89}$$

unde $\delta\mathfrak{N}$ este matricea structurală a noilor compuși. Vectorul părților drepte, $\tilde{\mathbf{Y}}_1$, va avea o formă analoagă:

$$\tilde{\mathbf{Y}}_1 = \left\| \begin{matrix} \tilde{\mathbf{Y}} \\ \delta\tilde{\mathbf{Y}} \end{matrix} \right\|, \tag{2.90}$$

iar vectorul constantelor se scrie $\mathbf{X} + \delta\mathbf{X}$. Astfel, sistemul de ecuații condiționate este:

$$\mathfrak{N}_1(\mathbf{X} + \delta\mathbf{X}) = \tilde{\mathbf{Y}}_1,$$

unde $\mathfrak{N}_1$ și $\mathbf{Y}_1$ sînt determinate prin (2.89) și (2.90). Folosind procedeul obișnuit al metodei celor mai mici pătrate (cu o matrice ponderală unitate), găsim

$$\mathfrak{N}_1^T\mathfrak{N}(\mathbf{X} + \delta\mathbf{X}) = \mathfrak{N}_1^T\tilde{\mathbf{Y}}_1,$$

adică

$$(\mathfrak{N}^T\mathbf{N} + \delta\mathfrak{N}^T\delta\mathfrak{N})(\mathbf{X} + \delta\mathbf{X}) = \mathbf{A}^T\tilde{\mathbf{Y}} + \delta\mathbf{A}^T\delta\tilde{\mathbf{Y}} \tag{2.91}$$

și apoi

$$(\hat{\mathbf{X}} + \delta\hat{\mathbf{X}}) = (\mathbf{C} + \mathbf{\Phi})^{-1}(\mathfrak{N}^T\tilde{\mathbf{Y}} + \delta\mathfrak{N}^T\delta\tilde{\mathbf{Y}}), \tag{2.92}$$

unde $\mathbf{C} = \mathfrak{N}^T\mathfrak{N}$ și $\Phi = \delta\mathfrak{N}^T\delta\mathfrak{N}$. Adăugînd și scăzînd din partea dreaptă $\mathbf{C}^{-1}\mathfrak{N}^T\tilde{\mathbf{Y}} = \hat{\mathbf{X}}$, egalitatea (2.92) se poate transforma în următoarea

$$\delta\hat{\mathbf{X}} = [(\mathbf{C} + \mathbf{\Phi})^{-1} - \mathbf{C}^{-1}]\,\mathfrak{N}^T\tilde{\mathbf{Y}} + (\mathbf{C} + \mathbf{\Phi})^{-1}\,\delta\mathfrak{N}^T\delta\tilde{\mathbf{Y}} =$$

$$= (\mathbf{C} + \mathbf{\Phi})^{-1}\,[\delta\mathfrak{N}^T\delta\tilde{\mathbf{Y}} - \mathbf{\Phi}\hat{\mathbf{X}}].$$

Amintindu-ne că $\mathbf{\Phi} = \delta\mathfrak{N}^T\delta\mathfrak{N}$, obținem în final

$$\delta\hat{\mathbf{X}} = (\mathbf{C} + \delta\mathfrak{N}^T\delta\mathfrak{N})^{-1}\,\delta\mathfrak{N}^T\,[\delta\tilde{\mathbf{Y}} - \delta\mathfrak{N}\hat{\mathbf{X}}]. \tag{2.93}$$

În paranteza pătrată a acestei egalități este diferența dintre vectorii valorilor proprietății fizico-chimice a noilor compuși și acele valori care

s-ar fi obţinut pentru acestea dacă ar fi fost luate în considerare constantele iniţiale. În cazul cînd această diferenţă este mică şi sistemul este determinat destul de bine, componentele vectorului $\delta\hat{\mathbf{X}}$ sînt mici, adică constantele se modifică puţin la introducerea în calcul a proprietăţilor unor noi compuşi. Pentru sistemele prost determinate nu se poate trage o astfel de concluzie nici chiar pentru $\delta\hat{\mathbf{Y}} - \delta\mathfrak{M}\hat{\mathbf{X}}$ mici.

6. Exemple de calcul al proprietăţilor fizico-chimice ale compuşilor chimici

Drept exemplu de aplicare a metodelor aditive, în acest paragraf vom examina calculul proprietăţilor fizico-chimice ale alcanilor prin metoda lui Tatevski. În această expunere ne interesează în primul rînd aspectele matematice ale calculului acestor proprietăţi şi nu situaţia materialului existent asupra diferitelor clase de compuşi şi diferitelor metode de calcul. Clasa alcanilor a fost aleasă din motivul că există pentru ea un număr mai mare de date experimentale pentru multe proprietăţi şi, deci, este mult mai utilă pentru scopuri ilustrative, în primul rînd pentru cercetarea caracteristicilor statistice şi a comportării algebrice a sistemelor de ecuaţii care apar în asemenea probleme. Alegerea metodei lui Tatevski a fost determinată de generalitatea ei şi de utilitatea ei pentru multe clase de compuşi şi de succesiunea alcătuirii diferitelor aproximări *.

Scheme de calcul

Drept elemente structurale (fragmente) folosim atomi, legături, atomi cu considerarea înconjurării primare şi legături cu considerarea înconjurării primare. Ne vom opri mai detaliat asupra clasificărilor pe elemente structurale.

Schema de clasificare pe atomi (pe tipuri de atomi) fără a ţine seama de înconjurare. Deoarece moleculele alcanilor sînt alcătuite din atomi de carbon şi hidrogen, elementele structurale în această aproximare sînt: atomi C, al căror număr îl vom nota cu n_C, şi atomi H, al căror număr îl notăm cu n_H. Aceste numere sînt liniar independente: relaţia care există între ele, $n_H = 2n_C + 2$, este neomogenă, iar alte relaţii care să

---

* Cititorului interesat în calculul proprietăţilor fizico-chimice ale altor clase de compuşi i se propun alte lucrări, în particular [3, 9]. (*N.A.*)

coreleze n_H cu n_C nu există. Deci, formula de calcul pentru oricare din proprietăţile fizico-chimice ale alcanilor, enumerate în §1, are forma

$$y = x_C n_C + x_H n_H.$$

Schema pe legături (pe tipuri de legături) fără a ţine seama de înconjurare. Elementele structurale sînt legături între elementele din prima schemă, adică perechi de atomi, legaţi direct prin legătură chimică, C — C şi C — H. Notăm numerele corespunzătoare de elemente structurale cu n_{C-C} şi n_{C-H}. Ca şi în prima schemă, aceste numere nu sînt legate între ele prin relaţii liniare omogene, astfel că relaţia de calcul are în această aproximare următoarea formă:

$$y = x_{C-C} n_{C-C} + x_{C-H} n_{C-H}. \tag{2.94}$$

Aşa cum am arătat în §4, aceste două scheme sînt echivalente, iar

$$n_C = 1/2\, n_{C-C} + 1/4\, n_{C-H}, \quad n_H = n_{C-H}.$$

Echivalenţa schemelor permite să reţinem numai una dintre ele. Pentru continuarea expunerii am ales schema pe tipuri de legături.

Schema pe atomi (pe subtipuri de atomi) ţinînd seama de înconjurarea primară. Elementele structurale posibile pentru alcani şi notaţiile pentru numerele acestor elemente sînt reprezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Subtipul de atom*	Numărul de subtipuri de atomi în moleculă	Relaţii între indici
$\left(\gt C-\right)^j_i$	n^j_i	$i + j = 4;\ \ j = 0, 1, 2, 3, 4$
$(-H)_k$	$l_k \equiv l$	$k = 1$

*i — numărul de atomi C legaţi cu atomul C din legătura chimică;
j — numărul de atomi H legaţi cu atomul C din legătura chimică;
k — numărul de atomi C legaţi cu atomul H.

Dînd indicilor i şi j diferite valori întregi care satisfac condiţiile indicate în tabelul 1, obţinem diferite tipuri de atomi cu considerarea înconjurării primare. Calculul diferitelor subtipuri de atomi nu reprezintă nici o greutate în cazul dat. Totuşi, deoarece el trebuie efectuat fără modificări în oricare dintre aproximările metodei Tatevski, vom schiţa cum se efectuează acest calcul.

Pentru subtipurile $\left(\gt C-\right)_i^j$ ale atomului de carbon, $i + j = 4$. Soluţiile întregi şi nenegative ale acestei ecuaţii sînt 0,4; 1,3 şi 2,2. Dacă indicii sînt diferiţi (0, 4 sau 1, 3), sînt posibile orice permutări ale acestora, adică în exemplul dat acestea sînt permutări a doi indici: 0, 4 şi 4, 0, sau 1, 3 şi 3, 1 (numărul permutărilor n ale diferiţilor indici este egal cu $P_n = n!$; pentru $n = 2$, $P_2 = 1 \cdot 2 = 2$). Dacă indicii sînt identici, permutarea lor nu duce la o nouă soluţie. De aceea, numărul total de subtipuri de atomi $\left(\gt C-\right)_i^j$ este egal cu $2P_2 + P_0 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$ (vezi tab. 2). Deoarece $i + j = 4$ pentru orice subtip de atom de carbon, în notaţiile n_i^j unul din indici, de exemplu cel de sus, se poate scoate.

Numărul de subtipuri de atomi de hidrogen $(-H)_k$ este egal cu 1, deoarece pentru hidrocarburile saturate luăm o singură variantă: atomul de hidrogen este legat de atomul de carbon (în sistemul tetraedric al valenţelor). Notăm numărul de elemente structurale al subtipurilor de atom H cu l, aşa cum este indicat în tabelul 1.

Astfel schema structurată pe atomi ţinînd seama de înconjurarea primară conţine pentru alcani şase subtipuri de atomi. Dintre acestea, subtipul C_0 se întîlneşte numai la metan, astfel că în calculul pentru ceilalţi alcani acesta poate fi exclus. Formula de calcul la clasificarea pe subtipuri de atomi are atunci forma

$$y = x'_1 n_1 + x'_2 n_2 + x'_3 n_3 + x'_4 n_4 + x'_1 l, \qquad (2.95)$$

unde x'_i şi x'_1 sînt constantele corespunzătoare.

Tabelul 2

Notarea subtipului de atom	Subtipuri de atomi	Numărul de subtipuri de atomi în moleculă	Notarea subtipurilor de atomi	Subtipuri de atomi	Numărul de subtipuri de atomi în moleculă
C_1	H, H, H >C–C	n_1	C_0	H, H, H >C–H	n_0
C_2	H, H, C >C–C	n_3	C_4	C, C, C >C–C	n_0
C_3	H, C, C >C–C	n_3			

Folosirea regulii generale pentru găsirea relațiilor liniare dintre numerele subtipurilor de atomi duce la concluzia că în cazul dat există o relație: numărul de legături C — H calculat pe subtipuri de atomi de carbon trebuie să fie egal cu numărul acestor legături calculat pe subtipuri de atomi de hidrogen, adică

$$3n_1 + 2n_2 + n_3 = l.$$

Trecerea de la matricea structurală $\mathfrak{N}'$ care conține numărul tuturor fragmentelor, la matricea structurală $\mathfrak{N}$ care conține numai numerele de fragmente liniar independente, permite să se simplifice formulele de calcul și procedeul de estimare a constantelor.

O astfel de trecere la un număr mic de relații liniare și dimensiuni mici ale matricii structurale se efectuează prin simpla înlocuire în relația de calcul a expresiilor pentru numerele de fragmente dependente alese, ceea ce duce în general la eliminarea din această relație a numerelor corespunzătoare de fragmente structurale. La dimensiuni mari ale matricilor structurale, cînd este necesar să se cunoască cum sînt corelate noile constante cu cele vechi, putem folosi procedeul matricial.

Introducem matricea **F** de trecere de la $\mathfrak{N}$ la $\mathfrak{N}'$:

$$\mathfrak{N}' = \mathfrak{N}\mathbf{F}.$$

Matricea **F** este o matrice dreptunghiulară de dimensiuni $n \times s$, unde n este numărul de fragmente independente, iar s este numărul total de fragmente diferite. Dacă se numerotează fragmentele astfel ca la început să fie fragmentele independente alese, iar apoi fragmentele dependente alese, atunci

$$\mathbf{F} = \|\mathbf{E}_n, \ \mathbf{f}\|,$$

unde $\mathbf{E}_n$ este o matrice unitate de ordinul n, iar **f** este o matrice de dimensiuni $n \times (s - n)$ în care fiecare coloană este alcătuită din coeficienți ai numerelor de fragmente independente care apar în relația liniară cu numărul α.

În clasificarea pe subtipuri de atomi și la alegerea unui număr l de fragmente liniar independente,

$$\mathbf{F} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{Vmatrix},$$

$$(l = 3n_1 + 2n_2 + 1n_3 + 0n_4).$$

Fie $\hat{\mathbf{X}}$ și $\hat{\mathbf{X}}'$ vectorii $\mathfrak{N}$ și $\mathfrak{N}'$ corespunzători estimărilor constantelor, $\hat{\mathbf{Y}}$ — vectorul estimărilor părților din dreapta. Deoarece $\mathfrak{N}'\hat{\mathbf{X}}' = \hat{\mathbf{Y}}$ și $\mathfrak{N}' = \mathfrak{N}\mathbf{F}$, avem

$$\mathfrak{N}\mathbf{F}\hat{\mathbf{X}}' = \hat{\mathbf{Y}}.$$

Presupunînd, în particular, că

$$\mathbf{F}\hat{\mathbf{X}}' = \hat{\mathbf{X}}, \tag{2.96}$$

ajungem la sistemul de ecuații $\mathfrak{N}\hat{\mathbf{X}} = \hat{\mathbf{Y}}$. $\mathbf{F}$ se poate considera deci și ca matrice care efectuează trecerea de la constantele din schema cu număr total de fragmente la schema cu fragmente independente.

Sistemul de egalități (2.96) pentru schema pe subtipuri de atomi are, în modul de scriere obișnuit forma

$$x_1' + 3x_1' = x_1,\ \ x_3' + x_1' = x_3,$$

$$x_2' + 2x_1' = x_2,\ \ x_4' = x_4.$$

Trecerea inversă, de la x la x', se efectuează cu ajutorul unor matrici care se află pe calea obișnuită a rezolvării unui sistem subdeterminat (2.96). După eliminarea numărului liniar dependent l, obținem o formulă de calcul finală în schema structurată pe subtipuri de atomi:

$$y = x_1n_1 + x_2n_2 + x_3n_3 + x_4n_4. \tag{2.97}$$

Schema pe legături ținînd seama de înconjurarea primară (pe subtipuri de legături). În această aproximare, elementele structurale sînt legăturile dintre atomi ținînd seama de înconjurarea lor primară. Subtipurile posibile pentru alcani, împreună cu notațiile numerelor acestor subtipuri, sînt date în tabelul 3.

Subtipul de legătură $C_1 - C_1$ se întîlnește numai la etan, astfel că în calculele pentru ceilalți alcani acesta poate să nu fie luat în considerare. Formula pentru calculul unei proprietăți fizico-chimice în aproximarea dată are forma

$$y = \sum_{1=i\leqslant j}^{4} x_{ij}'n_{ij} + \sum_{i=1}^{3} x_i'l_i, \tag{2.98}$$

unde x_{ij}' și x_i' sînt constante.

Conform regulei generale din §2, între numerele de fragmente structurale există trei relații liniare (omogene), care corespund diferitelor

posibilități de calcul al numerelor de atomi H în raport cu legăturile $C_i - C_j$ și cu legăturile C_i — H. Aceste relații se scriu astfel:

$$l_1 = 3n_{12} + 3n_{13} + 3n_{14} \text{ (legătura } C_1 - H),$$

$$l_2 = n_{12} + 2n_{22} + n_{23} + n_{24} \text{ (legătura } C_2 - H),$$

$$l_3 = 1/3(n_{13} + n_{23} + 2n_{33} + n_{34}) \text{ (legătura } C_3 - H)$$

Dacă se iau drept numere dependente l_i subtipuri de legături C_i — H și se înlocuiesc expresiile lor în (2.98), obținem

$$y = \sum_{1=i\leqslant j}^{4} x_{ij}n_{ij} = x_{12}n_{12} + x_{13}n_{13} + x_{14}n_{14} + x_{22}n_{22} + x_{23}n_{23} + x_{24}n_{24} + \\ + x_{33}n_{33} + x_{34}n_{34} + x_{44}n_{44}, \qquad (2.99)$$

unde

$$x_{12} = x'_{12} + 3x'_1 + x'_2, \quad x_{13} = x'_{13} + 3x'_1 + 1/3x'_3$$

ș.a.m.d. pentru celelalte constante. După cum am arătat, subtipul de legătură $C_1 - C_1$ este exclus din aceste relații astfel că în (2.99) apar în total nouă constante.

Formarea ecuațiilor liniare

Pentru fiecare compus chimic clasificat într-un anumit mod după elementele sale structurale, pe baza formulei structurale clasice, se poate scrie ecuația corespunzătoare care leagă valoarea unei proprietăți $\tilde{y}_i$ a compusului de numărul de elemente structurale. De exemplu, în clasificarea pe subtipuri de atomi:

$$\tilde{y}_i = x'_1 n_{i1} + x'_2 n_{i2} + x'_3 n_{i3} + x'_4 n_{i4} + x'_l n_{il},$$

unde $n_{i1}, n_{i2}, \ldots, l_i$ sînt numerele de elemente structurale pentru compusul cu numărul i, $\tilde{y}_i$ este valoarea proprietății, iar $x'_1, x'_2, \ldots, x'_l$ sînt constante (mărimi parțiale). Aceste constante se determină din datele experimentale $\tilde{y}_i$ pentru M compuși ($i = 1, 2, \ldots, M$). Scriind $\tilde{y}_i$ sub forma unui vector-coloană $\tilde{\mathbf{Y}}$,

$$\tilde{\mathbf{Y}}^T = (\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \ldots, \tilde{y}_M),$$

constantele $x'_1, \ldots, x'_l$ sub forma unui vector-coloană $\mathbf{X}'$,

$$x'^T = (x'_1, x'_2, \ldots, x'_l)$$

Tabelul 3

Nr.	Subtipuri de legături	Notarea subtipurilor de legături	Numărul de legături de un anumit tip în moleculă
1	(H, H, H)>C—C<(H, H, H)	C_1-C_1	n_{11}
2	(H, H, H)>C—C<(C, H, H)	C_1-C_2	n_{12}
3	(H, H, H)>C—C<(C, C, H)	C_1-C_3	n_{13}
4	(H, H, H)>C—C<(C, C, C)	C_1-C_4	n_{14}
5	(C, H, H)>C—C<(C, H, H)	C_2-C_2	n_{22}
6	(C, H, H)>C—C<(C, C, H)	C_2-C_3	n_{23}
7	(C, H, H)>C—C<(C, C, C)	C_2-C_4	n_{24}
8	(C, C, H)>C—C<(C, C, H)	C_3-C_3	n_{33}
9	(C, C, H)>C—C<(C, C, C)	C_3-C_4	n_{34}
10	(C, C, C)>C—C<(C, C, C)	C_4-C_4	n_{44}
11	(H, H, C)>C—H	C_1-H	l_1
12	(H, C, C)>C—H	C_2-H	l_2
13	(C, C, C)>C—H	C_3-H	l_3

și numerele $n_{i1}, n_{i2}, \ldots, n_{il}$ sub forma unei matrici $\mathcal{N}'$ de dimensiuni $M \times N$, obținem

$$\mathcal{N}'\mathbf{X}' = \widetilde{\mathbf{Y}},$$

ceea ce corespunde sistemului de ecuații liniare

$$\begin{aligned} n_{11}x_1' + n'_{12}x_2' + \ldots + l_1x_l' &= \widetilde{y}_1, \\ n_{21}x_1' + n_{22}x_2' + \ldots + l_2x_l' &= \widetilde{y}_2, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \quad & \quad \vdots \\ n_{M1}x_1' + n_{M2}x_2' + \ldots + l_Mx'_l &= \widetilde{y}_M. \end{aligned}$$

Pentru $M > N$, acest sistem se caracterizează prin faptul că $\rho(\mathcal{N}') < M, N$, astfel că, în clasificarea ecuațiilor algebrice liniare (vezi partea I, cap. 2, §1) el aparține tipului 4.

Căutarea directă a soluției acestuia, sau a soluției sale generalizate, este complicată de specificul construirii matricii pseudoinverse a lui $\mathcal{N}'$ sau $\mathcal{N}'^{\mathrm{T}}\mathcal{N}'$. De obicei se încearcă excluderea coloanelor liniar dependente din $\mathcal{N}'$, astfel ca pentru găsirea matricii $\mathcal{N}'^{(-1)}$ să se poată folosi relația $\mathcal{N}'^{(-1)} = (\mathcal{N}'^{\mathrm{T}}\mathcal{N}')^{-1}\mathcal{N}'^{\mathrm{T}}$.

În clasificarea pe subtipuri de atomi se poate exclude coloana cu indicii l_i. Sistemul de ecuații ia atunci forma

$$\mathcal{N}\mathbf{X} = \widetilde{\mathbf{Y}}$$

sau

$$\begin{aligned} n_{11}x_1 + n_{12}x_2 + n_{13}x_3 + n_{14}x_4 &= \widetilde{y}_1, \\ n_{21}x_1 + n_{22}x_2 + n_{23}x_3 + n_{24}x_4 &= \widetilde{y}_2, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \quad & \quad \vdots \\ n_Mx_1 + n_{M2}x_2 + n_{M3}x_3 + n_{M4}x_4 &= \widetilde{y}_M. \end{aligned}$$

Valorile constantelor determinate printr-o metodă oarecare se pot folosi pentru estimarea valorilor $\hat{y}_i$ ale unei proprietăți pentru compuși care încă nu au fost studiați. În acest caz sînt utile atît relațiile care conțin numerele liniar independente de elemente structurale, cît și cele care conțin numerele liniar dependente de elemente structurale.

Într-adevăr, pentru aceeași schemă de clasificare pe subtipuri de atomi avem

$$\hat{y}_i = n_{i1}\hat{x}_1 + n_{i2}\hat{x}_2 + n_{i3}\hat{x}_3 + n_{i4}\hat{x}_4 \tag{2.100}$$

și, în afară de aceasta,

$$0 = 3n_{i1} + 2n_{i2} + n_{i3} - l_i.$$

Înmulţind ultima egalitate cu un număr oarecare α şi adăugînd-o la (2.100) obţinem

$$\hat{y}_i = n_{i1}(\hat{x}_1 + 3\alpha) + n_{i2}(\hat{x}_2 + 2\alpha) + n_{i3}(\hat{x}_3 + \alpha) + n_{i4}\hat{x}_4 - l_i\alpha. \quad (2.101)$$

Alegînd o valoare concretă α obţinem în cazul general formula care conţine numerele tuturor elementelor structurale, dintre care numai patru sînt independente. Relaţia (2.101) poate fi folosită pentru calculul proprietăţilor în aceeaşi măsură ca şi relaţia (2.100).

Distribuţia numerelor de elemente structurale pentru 38 de alcani, pentru care există valori experimentale ale unei serii de proprietăţi, este dată în tabelul 4. Aici sînt indicate numai numerele liniar independente de fragmente structurale.

Aflarea valorilor numerice ale constantelor

După formarea ecuaţiilor în cadrul fiecărei scheme de clasificare după elementele structurale, cu valorile experimentale ale proprietăţilor în partea dreaptă, se trece la calculul constantelor. În general, se poate efectua calculul în cazul unui sistem supradeterminat de ecuaţii condiţionate,

$$\mathcal{N}\mathbf{K} = \widetilde{\mathbf{Y}}, \quad (2.102)$$

cu matricea structurală $\mathcal{N}$ drept matrice a coeficienţilor.

Aşa cum am arătat, datele experimentale pot fi considerate ca mărimi aleatoare,

$$\widetilde{y}_i = y_i + \Delta_i, \quad (2.103)$$

unde y_i este o valoare reală a proprietăţii fizico-chimice, iar Δ_i este eroarea întîmplătoare. Presupunînd că sistemul de ecuaţii condiţionate este incompatibil, tocmai din cauza erorilor întîmplătoare, se poate vorbi numai despre o estimare oarecare a parametrilor x_j pe baza unor date experimentale. O astfel de estimare depinde de criteriul de evaluare, care de regulă se reduce la o proprietate oarecare a minimului normei vectorului abaterilor,

$$\mathbf{V} = \hat{\mathbf{Y}} - \widetilde{\mathbf{Y}}, \quad (2.104)$$

avînd componentele $v_i = \hat{y}_i - \widetilde{y}_i$ $(i = 1, 2, ..., M)$. Vectorul abaterilor caracterizează concordanţa dintre valorile $\hat{y}_i$ calculate şi cele experimentale $\widetilde{y}_i$.

Tabelul 4

Nr. crt.	Formula structurală a compusului	Numerele de elemente structurale în moleculă														
		Schema pe legături		Schema pe atomi, cu înconjurare primară				Schema pe legături, cu înconjurare primară								
		n_{C-H}	n_{C-C}	n_1	n_2	n_3	n_4	n_{12}	n_{13}	n_{14}	n_{22}	n_{23}	n_{24}	n_{33}	n_{34}	n_{44}
1	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	10	3	2	2	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0
2	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	12	4	2	3	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0
3	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$	12	4	3	1	1	0	1	2	0	0	1	0	0	0	0
4	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	14	5	2	4	0	0	2	0	0	3	0	0	0	0	0
5	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_3$	14	5	3	2	1	0	1	2	0	1	1	0	0	0	0
6	$(CH_3CH_2)_2-CH_2-CH_3$	14	5	3	2	1	0	2	1	0	0	2	0	0	0	0
7	$(CH_3)_3C-CH_2-CH_3$	14	5	4	1	0	1	1	0	3	0	0	1	0	0	0
8	$(CH_3)_2CH-CH(CH_3)_2$	14	5	4	0	2	0	0	4	0	0	0	0	1	0	0
9	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	16	6	2	5	0	0	2	0	0	4	0	0	0	0	0
10	$(CH_3)_2CH-(CH_2)_3-CH_3$	16	6	3	3	1	0	1	2	0	2	1	0	0	0	0
11	$(CH_3)(C_2H_5)CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	16	6	3	3	1	0	2	1	0	1	2	0	0	0	0
12	$(CH_3CH_2)_2CH-CH_2-CH_3$	16	6	3	3	1	0	3	0	0	0	3	0	0	0	0
13	$(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	16	6	4	2	0	1	1	0	3	1	0	1	0	0	0
14	$(CH_3)(CH_3CH_2)CH-CH(CH_3)_2$	16	6	4	1	2	0	1	3	0	0	1	0	0	0	0
15	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(CH_3)_2$	16	6	4	1	2	0	0	4	0	0	2	0	0	0	0
16	$(CH_3CH_2)_2C(CH_3)_2$	16	6	4	2	0	1	2	0	2	0	0	2	0	0	0
17	$(CH_3)_3C-CH(CH_3)_2$	16	6	5	0	1	1	0	2	3	0	0	0	0	1	0
18	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	18	7	2	6	0	0	2	0	0	5	0	0	0	0	0
19	$(CH_3)_2CH-(CH_2)_4CH_3$	18	7	3	4	1	0	1	2	0	3	1	0	0	0	0

Tabelul 4 (continuare)

Nr. crt.	Formula structurală a compusului	Numerele de elemente structurale în moleculă														
		Schema pe legături		Schema pe atomi, cu înconjurare primară				Schema pe legături, cu înconjurare primară								
		n_{C-H}	n_{C-C}	n_1	n_2	n_3	n_4	n_{12}	n_{13}	n_{14}	n_{22}	n_{23}	n_{24}	n_{33}	n_{34}	n_{44}
20	$(CH_3)(C_2H_5)CH-(CH_2)_3CH_3$	18	7	3	4	1	0	2	1	0	2	2	0	0	0	0
21	$(CH_3CH_2CH_2)_2CH-CH_3$	18	7	3	4	1	0	2	1	0	2	2	0	0	0	0
22	$(CH_3CH_2)_2CH-CH_2-CH_2-CH_3$	18	7	3	4	1	0	3	0	0	1	3	0	0	0	0
23	$(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	18	7	4	3	0	1	1	0	3	2	0	1	0	0	0
24	$(CH_3)_2CH-CH(CH_2CH_2CH_3)(CH_3)$	18	7	4	2	2	0	1	3	0	1	1	0	1	0	0
25	$(CH_3)(CH_3CH_2)CH-CH_2-CH(CH_3)_2$	18	7	4	2	2	0	1	3	0	0	3	0	0	0	0
26	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$	18	7	4	2	2	0	0	4	0	1	2	0	0	0	0
27	$(CH_3)(CH_3CH_2)C(CH_2CH_2CH_3)(CH_3)$	18	7	4	3	0	1	2	0	2	1	0	2	0	0	0
28	$(CH_3)(CH_3CH_2)CH-CH(CH_2CH_3)(CH_3)$	18	7	4	2	2	0	2	2	0	0	2	0	1	0	0
29	$(CH_3CH_2)_2CH-CH(CH_3)_2$	18	7	4	2	2	0	2	2	0	0	2	0	1	0	0
30	$(CH_3CH_2)_2C(CH_2CH_3)(CH_3)$	18	7	4	3	0	1	3	0	1	0	0	3	0	0	0
31	$(CH_3)(CH_3CH_2)CH-C(CH_3)_3$	18	7	5	1	1	1	1	1	3	0	1	0	0	1	0
32	$(CH_3)_2(CH_3CH_2)C-CH(CH_3)_2$	18	7	5	1	1	1	1	2	2	0	0	1	0	1	0
33	$(CH_3)_2CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$	18	7	5	0	3	0	0	5	0	0	0	0	2	0	0
34	$CH_3-(CH_2)_7CH_3$	20	8	2	7	0	0	2	0	0	6	0	0	0	0	0
35	$(CH_3CH_2)_2C(CH_2CH_3)_2$	20	8	4	4	0	1	4	0	0	0	0	4	0	0	0
36	$(CH_3)_2(CH_3CH_2)C-C(CH_3)_3$	20	8	6	1	0	2	1	0	5	0	0	1	0	0	1
37	$(CH_3)_2CH-C(CH_3)_2-CH(CH_3)_2$ (CH₃ groups drawn above and below the central C)	20	8	6	0	2	1	0	4	2	0	0	0	0	2	0
38	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	22	9	2	8	0	0	2	0	0	7	0	0	0	0	0
	det C_N	$7{,}304 \cdot 10^{-4}$		$6{,}648 \cdot 10^{-4}$				$2{,}003 \cdot 10^{-5}$								

Așa cum am arătat (vezi partea I, cap. 2, §3), minimizarea normei euclidiene a vectorului abaterilor,

$$\| \mathbf{V}^2 \| = \sum_{i=1}^{M} v_i^2, \tag{2.105}$$

duce la metoda celor mai mici pătrate; minimizarea normei sferice,

$$\| \mathbf{V} \| = \sum_{i=1}^{M} | v_i |, \tag{2.106}$$

duce la metoda celor mai mici module; minimizarea normei cubice,

$$\| \mathbf{V} \| = \max_{i} | v_i |, \tag{2.107}$$

duce la metoda lui Cebîșev (aproximația lui Cebîșev).

Fiecăreia dintre aceste norme îi corespunde din punct de vedere probabilistico-statistic o lege determinată de repartiție a erorilor Δ_i. Pentru a alege o metodă corectă de rezolvare a sistemului de ecuații (2.102), este necesar să se cunoască legea de repartiție a erorilor de măsurare $\tilde{y}_i$. Dacă repartiția erorilor este supusă unei legi normale, atunci, conform principiului de verosimilitate maximă, se folosește metoda celor mai mici pătrate, dacă este supusă unei legi de repartiție Laplace, se folosește metoda celor mai mici module și, în sfîrșit, dacă este supusă unei legi de repartiție uniformă, se folosește metoda lui Cebîșev.

De obicei, se consideră că erorile de măsurare sînt supuse legii normale. Pentru argumentare ne putem referi la teorema limită centrală, precum și la „forma analitică bună" a sumei pătratelor abaterilor, care permite minimizarea destul de simplă a acestei funcții. Datorită acestui fapt, metoda celor mai mici pătrate a căpătat o foarte largă răspîndire. Buna aplicabilitate a metodei celor mai mici module este legată mai degrabă de faptul că, în general, multe proprietăți ale estimatorilor obținuți prin această metodă nu depind de legea de repartiție.

În ultimii ani au apărut lucrări în care pentru rezolvarea acestor sisteme de ecuații, apărute în alte probleme, au fost folosite metoda celor mai mici module și metoda lui Cebîșev. Metoda celor mai mici module a fost aplicată la prelucrarea datelor rezultate din cercetările cosmice [30], stabilindu-se că în unele cazuri este mai bine să se aplice metoda celor mai mici module decît metoda celor mai mici pătrate. Metoda lui Cebîșev (metoda aproximării uniforme) a fost aplicată la determinarea parametrilor modelelor cinetice [29, 31, 32]. Posibilități reale de folosire a acestor metode au apărut numai odată cu elaborarea programării liniare și cu larga răspîndire a calculatoarelor electronice.

În majoritatea cazurilor, cercetătorul nu dispune totuși de suficiente informații privind utilitatea alegerii pentru calcule a unei anumite metode, deoarece de obicei lipsesc informații apriorice privind legea

de repartiţie. Avînd în vedere proprietăţile indicate ale estimatorilor în cadrul metodei celor mai mici pătrate (independenţa faţă de legea de repartiţie), de regulă, este util să se folosească această metodă.

Pentru alcani, valorile constantelor calculate prin metoda celor mai mici pătrate pentru şase proprietăţi: $S^0(g)$, $H^0_f(g)$, H^0_{vap}, $H^0_f(l)$, ΔG^0_f şi $\log K_p$, sînt reprezentate în tabelul 5 pentru toate cele trei scheme de calcul. Pentru calculul constantelor sînt folosite date experimentale pentru 38 de alcani, publicate în monografia lui Stall, Westrum şi Zinke [2]. Matricile coeficienţilor ecuaţiilor condiţionate sînt date pentru aceşti compuşi în tabelul 4. În afară de valorile constantelor, în tabelul 5 sînt date şi valorile $\hat{\sigma}_{xj}$, s, σ_{med}, precum şi valorile numerelor t_β, cu ajutorul cărora se pot calcula din relaţiile (3.92) (part. I, cap. 2,)* intervalele de încredere pentru constantele $\hat{x}_j$. Din tabelul 5 se vede că constantele cele mai puţin exacte sînt x_{33}, x_{34}, x_{44} pentru schemele pe subtipuri de legături şi constantele x_4, x_3 pentru schemele pe subtipuri de atomi, ceea ce este determinat în primul rînd de numărul mic de compuşi care conţin elementele structurale corespunzătoare. Pentru calculul proprietăţilor unor noi compuşi, care conţin aceste fragmente, se obţin valori mai puţin exacte. În tabelul 4 sînt date de asemenea valorile determinanţilor normaţi, care arată că sistemele de ecuaţii normale sînt prost condiţionate în toate cele trei scheme, iar condiţionarea se înrăutăţeşte prin trecerea la o clasificare mai detaliată.

În tabelele 6 şi 7 sînt reprezentate valorile experimentale $\tilde{y}_i$ ale proprietăţilor calculate ale compuşilor şi vectorii abaterilor **V**, vectorii $\hat{\sigma}_{yi}$, estimatorii s şi σ_{med} şi numărul t_β care se obţine la calculul pe subtipuri de legături, adică la folosirea drept fragmente structurale a legăturilor ţinînd seama de înconjurarea primară a acestora. Pentru celelalte scheme de calcul sînt date numai s şi σ_{med} (vezi tab. 5); vectorii abaterilor **V** şi σ_{yi} nu sînt daţi pentru a nu încărca textul. Cunoscînd mărimile t_β şi σ_{yi} în schema pe subtipuri de legături, se pot estima fără greutate intervalele de încredere pentru valorile calculate $\hat{y}_i$ pentru fiecare din proprietăţile date în tabele.

Din tabelele 5—7 se observă că la trecerea la o clasificare mai detaliată a elementelor structurale se îmbunătăţeşte aproximarea valorilor experimentale. Aceasta era de aşteptat. Această îmbunătăţire se observă în mod deosebit la trecerea de la schema pe subtipuri de atomi la schema pe subtipuri de legături. O excepţie o constituie $S^0(l)$, pentru care, judecînd după valorile obţinute pentru constante, ambele scheme sînt practic echivalente.

Faptul că într-un număr de cazuri s şi σ_{med} pentru o schemă mai puţin detaliată s-au dovedit a fi mai mici decît pentru una detaliată

---

* O astfel de descriere a metodelor de calcul este dată în part. I, cap. 2, §§3 şi 4. Tot acolo este dată descrierea metodelor de calcul prin metoda celor mai mici module şi metoda lui Cebîşev. Calculele au fost efectuate pe calculatorule lectronic M-222. (*N.A.*)

Tabelul 5

Valorile constantelor în formulele de calcul pentru alcani

Aproximarea pe legături, cu considerarea înconjurării primare

Nr.	Notarea constantelor	S^0(g) cal/mol · grad		ΔH_f^0 (g) kcal/mol		ΔH_{vap}^0 kcal/mol		ΔH_f^0 (l) Kcal/mol		ΔG_f^0 (g) Kcal/mol		$\log K_p$	
		Valoare	$\hat{\sigma}_{x_{ij}}$	Valoare	$\hat{\sigma}_{x_{ij}}$	Valoare	$\hat{\sigma}_{x_{ij}}$	Valoare	$\hat{\sigma}_{x_{ij}}$	Valoare	$\hat{\sigma}_{x_{ij}}$	Valoare	$\hat{\sigma}_{x_{ij}}$
1	x_{12}	32,873	0,359	−12,688	0,140	2,387	0,021	−15,136	0,151	−3,293	0,154	2,414	0,113
2	x_{13}	23,893	0,222	−10,884	0,087	1,741	0,013	−12,582	0,093	−1,963	0,095	1,439	0,070
3	x_{14}	19,172	0,200	−9,951	0,078	1,381	0,012	−11,337	0,084	−1,395	0,086	1,023	0,063
4	x_{22}	9,821	0,162	−4,884	0,063	0,689	0,009	−5,552	0,068	2,103	0,070	−1,542	0,051
5	x_{23}	0,498	0,364	−2,399	0,142	0,073	0,021	−2,427	0,153	4,009	0,156	−2,939	0,114
6	x_{24}	−4,897	0,418	−1,406	0,163	−0,235	0,024	−1,111	0,176	5,321	0,180	−3,901	0,132
7	x_{33}	−8,127	0,660	1,117	0,258	−0,449	0,038	1,460	0,277	6,930	0,284	−5,080	0,208
8	x_{34}	−12,741	0,699	2,949	0,273	−0,689	0,040	3,566	0,293	9,249	0,300	−6,779	0,220
9	x_{44}	−17,146	1,403	5,773	0,549	0,629	0,081	6,421	0,589	13,148	0,603	−9,637	0,442
	s	1,07		0,42		0,06		0,45		0,46		0,34	
	σ_{med}	0,52		0,20		0,03		0,22		0,22		0,16	

$M = 38$ $N = 9$ $t_{0,95} = 2,034$

Tabelul 5 (continuare)

Aproximarea pe atomi, cu considerarea înconjurării primare													
1 2 3 4	x_1 x_2 x_3 x_4	28,163 9,192 −12,423 −36,233	0,400 0,152 0,717 1,223	−10,918 −4,688 0,705 5,425	0,316 0,120 0,567 0,967	1,974 0,707 −0,702 −2,184	0,036 0,014 0,065 0,110	−12,920 −5,386 1,490 7,676	0,279 0,106 0,500 0,854	−5,189 2,362 9,903 17,740	0,375 0,143 0,673 1,148	3,804 −1,732 −7,260 −13,005	0,275 0,105 0,493 0,841
	s	1,08		0,85		0,10		0,75		1,01		0,74	
	σ_{med}	0,35		0,28		0,03		0,24		0,33		0,24	
		$M = 38$		$N = 4$		$t_{0,9} = 2{,}034_5$							
Aproximarea pe legături, fără a ține seama de înconjurare													
1 2	x_{C-H} x_{C-C}	12,26 −16,39	0,80 2,08	−4,14 3,26	0,30 0,78	0,831 −1,006	0,043 0,111	−4,98 4,29	0,26 0,67	−3,22 8,83	0,21 0,56	2,36 −6,47	0,16 0,41
	s	3,71		1,39		0,20		1,20		0,99		0,73	
	σ_{med}	0,85		0,32		0,05		0,27		0,23		0,17	
		$M = 38$		$N = 2$		$t_{0.95} = 2{,}030$							

Tabelul 6

Nr.	Compusul	$-\Delta H_f^0$ (g) kcal/mol			ΔH_{vap}^0 kcal/mol			$-\Delta H_f^0$ (l) kcal/mol		
		$-\Delta H_f^0$ (g) (exp)	V	$\hat{\sigma}_{y_i}$	ΔH_{vap}^0 (exp)	V	$\hat{\sigma}_{y_i}$	$-\Delta H_f^0$ (l) (exp)	V	$\hat{\sigma}_{y_i}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	*n*-butan	30,15	0,11	0,23	5,352	0,111	0,034	35,50	0,32	0,25
2	*n*-pentan	35,00	0,14	0,18	6,160	−0,007	0,027	41,16	0,22	0,20
3	2-metilbutan	36,92	−0,07	0,17	5,901	0,040	0,025	42,82	−0,09	0,18
4	*n*-hexan	39,96	0,07	0,15	6,896	−0,054	0,023	46,86	0,07	0,17
5	2-metilpentan	41,66	0,08	0,13	6,643	−0,012	0,019	48,30	−0,02	0,14
6	3-metilpentan	41,02	0,04	0,14	6,711	−0,050	0,021	47,73	−0,02	0,15
7	2, 2-dimetilbutan	44,35	−0,40	0,21	6,289	0,007	0,030	50,65	−0,38	0,22
8	2, 3-dimetilbutan	42,49	−0,07	0,20	6,519	−0,005	0,029	49,01	−0,13	0,21
9	*n*-heptan	44,88	0,03	0,15	7,575	−0,043	0,022	52,46	0,02	0,16
10	2-metilhexan	46,59	0,03	0,12	7,329	−0,008	0,017	53,92	−0,09	0,12
11	3-metilhexan	45,96	−0,02	0,11	7,358	−0,008	0,017	53,32	−0,06	0,12
12	3-etilpentan	45,33	−0,07	0,21	7,398	−0,018	0,030	52,73	−0,04	0,22
13	2,2-dimetilpentan	49,27	−0,44	0,20	6,969	0,016	0,029	56,24	−0,43	0,21
14	2,3-dimetilpentan	47,62	−1,00	0,14	7,262	−0,028	0,021	54,88	−1,03	0,15
15	2,4-dimetilpentan	48,28	0,05	0,21	7,050	0,059	0,032	55,33	−0,15	0,23
16	3,3-dimetilpentan	48,17	−0,08	0,16	7,058	0,008	0,023	55,23	−0,06	0,17
17	2,2, 3-trimetilbutan	48,95	−0,28	0,19	6,918	0,019	0,028	55,87	−0,26	0,21
18	*n*-octan	49,82	−0,02	0,17	8,224	−0,003	0,024	58,04	−0,01	0,18
19	2-metilheptan	51,50	0,01	0,13	8,08	−0,070	0,020	59,58	−0,20	0,14
20	3-metilheptan	50,82	0,01	0,12	8,10	−0,060	0,017	58,92	−0,11	0,13
21	4-metilheptan	50,69	0,14	0,12	8,100	−0,060	0,017	58,79	0,02	0,13
22	3-etilhexan	50,40	−0,25	0,20	8,032	0,037	0,030	58,43	−0,19	0,21

Tabelul 6 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
23	2, 2-dimetilhexan	53,71	0,01	0,21	7,71	−0,035	0,031	61,42	−0,06	0,23
24	2,3-dimetilhexan	51,13	0,38	0,14	7,935	−0,012	0,021	59,07	0,33	0,16
25	2, 4-dimetilhexan	52,44	0,10	0,19	7,79	0,039	0,028	60,23	−0,07	0,21
26	2, 5-dimetilhexan	53,21	0,01	0,22	7,80	−0,001	0,033	60,01	0,72	0,24
27	3,3-dimetilhexan	52,61	0,36	0,16	7,76	−0,004	0,023	60,37	0,35	0,17
28	3, 4-dimetilhexan	50,91	−0,08	0,18	7,952	0,001	0,027	58,86	−0,03	0,20
29	2-metil-3-etilpentan	50,48	0,35	0,18	7,878	0,075	0,027	58,36	0,47	0,20
30	3-metil-3-etilpentan	51,38	0,85	0,21	7,837	0,000	0,031	59,22	0,85	0,23
31	2,2,3-trimetilpentan	52,61	0,27	0,21	7,65	0,006	0,031	60,26	0,33	0,23
32	2,3,3-trimetilpentan	51,73	1,09	0,17	7,73	−0,023	0,025	59,46	1,06	0,18
33	2,3,4-trimeltilpentan	51,97	0,22	0,29	7,822	−0,015	0,043	59,79	0,20	0,31
34	*n*-nonan	54,74	−0,06	0,20	9,030	−0,119	0,030	63,77	−0,19	0,22
35	3,3-dietilpentan	57,22	−0,85	0,32	8,60	0,007	0,047	65,82	−0,83	0,35
36	2,2,3, 3-tetrametilpentan	58,08	0,00	0,42	8,43	0,000	0,061	66,51	0,00	0,45
37	2,3,3, 4-tetrametilpentan	58,08	−0,54	0,33	8,35	−0,001	0,050	66,43	−0,56	0,36
38	*n*-decan	59,67	−0,11	0,25	9,387	0,213	0,037	69,06	0,07	0,27
s			0,42			0,061			0,45	
σ_{med}				0,20			0,030			0,22
$t_{0,95}$					2,045					

Tabelul 7

Nr.	Compusul	$S^0(g)$ kcal/mol · grad			ΔG_f^0 (g) kcal/mol			log K_p		
		$S^0(g)$ (exp)	V	$\hat{\sigma}_{y_i}$	$\Delta G_f^0(g)$ (exp)	V	$\hat{\sigma}_{y_i}$	$\log K_p$ (exp)	V	$\hat{\sigma}_{y_i}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	*n*-butan	74,12	−0,81	0,59	−4,10	−0,38	0,25	3,004	0,282	0,185
2	*n*-pentan	83,40	0,71	0,47	−2,00	−0,38	0,20	1,468	0,277	0,149
3	2-metilbutan	82,12	−0,95	0,43	−3,54	0,33	0,18	2,596	−0,243	0,135
4	*n*-hexan	92,83	0,46	0,40	−0,06	−0,22	0,17	0,047	0,156	0,124
5	2-metilpentan	90,95	−0,61	0,33	−1,20	0,09	0,14	0,882	−0,071	0,104
6	3-metilpentan	90,77	−0,13	0,36	−0,51	−0,02	0,15	0,373	0,016	0,112
7	2,2-dimetilbutan	85,62	−0,13	0,53	−2,30	0,14	0,23	1,689	−0,107	0,166
8	2,3-dimetilbutan	87,42	0,02	0,50	−0,98	0,06	0,22	0,719	−0,045	0,158
9	*n*-hexan	102,27	0,20	0,38	1,91	−0,08	0,16	−1,402	0,064	0,118
10	2-metilhexan	100,38	−0,86	0,30	0,77	0,23	0,13	−0,562	−0,168	0,193
11	3-metilhexan	101,37	−1,55	0,29	1,10	0,47	0,12	−0,807	−0,345	0,191
12	3-etilpentan	98,35	1,76	0,53	2,63	−0,48	0,23	−1,929	0,354	0,165
13	2,2-dimetilpentan	93,90	0,77	0,53	0,02	−0,07	0,22	−0,014	0,054	0,160
14	2,3-dimetilpentan	98,96	−2,04	0,37	0,16	1,60	0,16	−0,117	−1,172	0,116
15	2,4-pentan	94,80	1,77	0,55	0,74	−0,57	0,23	−0,543	0,420	0,172
16	3,3-dimetilpentan	95,53	−1,23	0,40	0,63	0,64	0,17	−0,464	−0,464	0,116
17	2,2,3-trimetilbutan	91,61	0,95	0,49	1,02	0,12	0,21	−0,749	−0,084	0,125
18	*n*-octan	111,51	0,11	0,42	3,92	0,01	0,18	−2,872	−0,079	0,190
19	2-metilheptan	108,81	−0,11	0,34	3,05	0,05	0,15	−2,239	−0,033	0,153
20	3-metilheptan	110,32	−1,32	0,30	3,28	0,40	0,13	−2,407	−0,287	0,038
21	4-metilheptan	108,35	0,65	0,30	4,00	−0,32	0,13	−2,933	0,239	0,195
22	3-etilhexan	109,51	−0,21	0,51	3,95	0,30	0,22	−2,892	−0,224	0,165
23	2,2-dimetilhexan	103,06	0,80	0,54	2,56	−0,51	0,23	−1,876	0,375	0,170

Tabelul 7 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24	2,3-dimetilhexan	106,11	−0,01	0,37	4,23	0,37	0,16	−3,100	0,269	0,116
25	2,4-dimetilhexan	106,51	−0,46	0,49	2,80	0,05	0,21	−2,053	−0,033	0,155
26	2,5-dimetilhexan	104,93	0,82	0,57	2,50	−0,23	0,24	−1,833	0,168	0,179
27	3,3-dimetilhexan	104,78	−1,22	0,40	3,17	0,20	0,17	−2,324	−0,146	0,126
28	3,4-dimetilhexan	107,15	−0,75	0,47	4,14	0,30	0,20	−3,034	−0,220	0,148
29	2-metil-3-etilpentan	105,43	0,97	0,47	5,08	−0,64	0,20	−3,725	0,472	0,148
30	3-metil-3-etilpentan	103,48	−0,38	0,54	4,76	−0,07	0,23	−3,492	0,054	0,171
31	2,2,3-trimetilpentan	101,62	0,42	0,54	4,09	−0,27	0,23	−2,997	0,200	0,170
32	2,3,3-trimetilpentan	103,14	−1,78	0,43	4,52	0,04	0,19	−3,309	−0,034	0,137
33	2,3,4-trimetilpentan	102,31	0,90	0,74	4,52	−0,47	0,32	−3,315	0,347	0,233
34	*n*-nonan	120,86	−0,02	0,52	5,93	0,10	0,22	−4,349	−0,072	0,163
35	3,3-dietilpentan	110,31	1,60	0,82	8,38	−0,27	0,35	−6,141	0,193	0,259
36	2,2,3,3-tetrametilpentan	106,69	0,00	1,07	8,20	0,00	0,46	−6,009	0,000	0,336
37	2,3,3,4-tetrametilpentan	107,65	0,20	0,85	8,15	0,06	0,36	−5,975	−0,042	0,267
38	*n*-decan	130,17	−1,49	0,64	7,94	0,19	0,28	−5,819	−0,144	0,202
s			1,07			0,46			0,336	
σ_{med}				0,52			0,22			0,163
$t_{0,95}$				2,045						

este legat în întregime de modificarea diferenţei $M - N$ existente între estimatori la trecerea de la o schemă la alta. Acest fapt, la rîndul său, arată că selecţia din 38 de compuşi nu este suficient de mare.

Echivalenţa calculului se poate judeca pe două scheme avînd la bază următoarea situaţie. Dacă există două scheme cu matricile structurale $\mathcal{N}(M \times N)$ şi $\mathcal{N}_1 (M \times K)$, sistemele de ecuaţii condiţionate au forma

$$\mathcal{N}\mathbf{X} = \widetilde{\mathbf{Y}} \quad \text{şi} \quad \mathcal{N}_1\mathbf{X}_1 = \widetilde{\mathbf{Y}}. \tag{2.108}$$

Fie $K < N$ şi luăm numerele de fragmente structurale din cea de a doua schemă sub formă de combinaţii liniare de numerele de fragmente structurale din prima schemă:

$$\mathcal{N}\mathbf{F} = \mathcal{N}_1,$$

unde **F** este o matrice de dimensiuni $N \times K$. Dacă părţile stîngi din (2.108) ar fi egale, adică dacă schemele ar fi echivalente, ar fi satisfăcută egalitatea

$$\mathcal{N}\mathbf{X} = \mathcal{N}_1\mathbf{X}_1 = \mathcal{N}\mathbf{F}\mathbf{X}_1$$

sau, înmulţind la stînga cu $\mathcal{N}^T$ şi apoi cu $(\mathcal{N}^T\mathcal{N})^{-1}$, am avea (soluţie particulară)

$$\mathbf{X} = \mathbf{F}\mathbf{X}_1. \tag{2.109}$$

Egalitatea dintre **X** şi $\mathbf{FX}_1$ poate servi drept criteriu de „cvasi-echivalenţă" între cele două scheme.

De exemplu, în calculul pentru alcani în două scheme, pe subtipuri de atomi $\mathcal{N}$ şi pe tipuri de legături $\mathcal{N}_1$,

$$\mathbf{F} = \begin{Vmatrix} 3 & 1/2 \\ 2 & 1 \\ 1 & 3/2 \\ 0 & 2 \end{Vmatrix}.$$

În calculul lui $\Delta H_f^0(\mathrm{g})$ au fost obţinuţi vectorii estimatorilor constantelor (vezi tab. 5):

$$\mathbf{X} = \begin{Vmatrix} -10{,}918 \\ -\ 4{,}688 \\ 0{,}705 \\ 5{,}425 \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{X}_1 = \begin{Vmatrix} -4{,}14 \\ 3{,}26 \end{Vmatrix},$$

astfel că

$$\mathbf{FX}_1 = \begin{Vmatrix} -10{,}79 \\ -5{,}02 \\ 0{,}75 \\ 6{,}52 \end{Vmatrix} \quad \text{şi} \quad \mathbf{X} - \mathbf{FX}_1 = \begin{Vmatrix} -\ 0{,}13 \\ 0{,}33 \\ -\ 0{,}04 \\ 1{,}09 \end{Vmatrix}.$$

Se obțin deosebiri destul de mari. Pe de altă parte, în calculul lui ΔG^0, obținem, folosind tabelul 5 pentru vectorii estimatorilor $\mathbf{X}$ și $\mathbf{X}_1$,

$$\mathbf{X} = \begin{Vmatrix} -5{,}189 \\ 2{,}362 \\ 9{,}903 \\ 17{,}740 \end{Vmatrix} \quad \text{și} \quad \mathbf{X} - \mathbf{F}\mathbf{X}_1 = \begin{Vmatrix} 0{,}05 \\ -0{,}03 \\ -0{,}13 \\ 0{,}08 \end{Vmatrix},$$

adică în calculul lui ΔG^0 aceste scheme dau în mod observabil rezultate asemănătoare în evaluarea lui $\Delta H_f^0(g)$.

Metoda lui Cebîșev și influența erorilor experimentale

În calculul proprietăților fizico-chimice, o mare importanță o are influența erorilor din datele experimentale asupra valorilor obținute ale constantelor, adică stabilirea soluției sistemului de ecuații în funcție de metoda de rezolvare folosită. Pentru sisteme de ecuații prost condiționate, cum sînt sistemele examinate (det $(\mathfrak{N}^T\mathfrak{N})_N = 2 \cdot 10^{-5}$ în calculul pe subtipuri de legături), erori mici ale datelor experimentale pot duce la erori mari în valorile constantelor. Între datele experimentale pot fi și unele conținînd măsurători puternic eronate.

Drept exemplu de infuență a erorilor dăm rezultatele calculului lui $\Delta H_f^0(l)$ prin metoda celor mai mici pătrate și prin metoda lui Cebîșev, folosind schemele pe subtipuri de atomi. Erorile experimentale au fost modelate prin denaturări ale valorilor experimentale astfel:

1. Sistemul inițial de ecuații condiționate a fost rezolvat cu un vector $\tilde{\mathbf{Y}}$ ale cărui componente sînt valorile experimentale ale lui $\Delta H_f^0(l)$ pentru alcani, enumerate în tab. 4.

2. La valoarea $\Delta H_f^0(g)$ a fiecărui compus par s-a adăugat o valoare a erorii de $\pm 0{,}5$ kcal/mol.

3. La valoarea $\Delta H_f^0(g)$ a compușilor nr. 5, 15 și 25 s-a adăugat o „eroare“ egală cu 2 kcal/mol.

4. La valoarea $\Delta H_f^0(g)$ a compusului nr. 20 s-a adăugat o „eroare“ egală cu 5 kcal/mol.

Valorile calculate ale constantelor și vectorilor abaterilor sînt date în tab. 8 și 9. Tot aici sînt date și valorile erorii medii pătratice s obținută prin metoda celor mai mici pătrate și valoarea minimă a modulului maximului abaterilor ρ obținută prin metoda lui Cebîșev.

Tabelul 8

Constante	Valorile constantelor							
	Varianta I		Varianta II		Varianta III		Varianta IV	
	Metoda celor mai mici pătrate	Metoda lui Cebîșev	Metoda celor mai mici pătrate	Metoda lui Cebîșev	Metoda celor mai mici pătrate	Metoda lui Cebîșev	Metoda celor mai mici pătrate	Metoda lui Cebîșev
x_1	−10,918	−10,841	−10,880	−10,730	−11,294	−11,725	−10,817	−11,519
x_2	−4,688	−4,905	−4,743	−4,920	−4,565	−4,400	−4,775	−4,934
x_3	0,705	0,681	0,683	0,390	1,209	1,560	0,484	1,312
x_4	5,425	5,303	5,457	5,220	7,005	8,490	5,215	9,403

Compararea rezultatelor reprezentate arată că metoda celor mai mici pătrate dă estimatori mai apropiați de valorile lor „reale" decît metoda lui Cebîșev. 50% din valorile $\Delta H_f^0(g)$ calculate prin metoda lui Cebîșev au abateri mai mari de 1 kcal/mol, în timp ce prin metoda celor mai mici pătrate, nu mai mult de 30% din valori.

Variația valorilor experimentale în variantele a doua și a treia, adică prin adăugarea valorilor de 0,5 și 2,0 kcal/mol la valorile $\Delta H_f^0(g)$ pentru o serie de compuși, duce la variații aproximativ asemănătoare ale vectorilor abaterilor în ambele metode. Totuși, metoda lui Cebîșev este mai sensibilă la datele experimentale puternic eronate: în varianta a patra (o „eroare" de 5 kcal/mol pentru compusul nr. 20), componentele vectorului abaterilor au crescut brusc, cele mai multe dintre ele s-au mărit de aproape două ori, iar ρ a devenit egal cu 2,84 kcal/mol ($\rho = 1,40$ kcal/mol în prima variantă). În metoda celor mai mici pătrate, o astfel de valoare eronată a valorii experimentale $\Delta H_f^0(g)$ pentru un compus nu a influențat prea mult celelalte valori calculate. A avut loc numai o puternică creștere a valorilor acelei componente a vectorului abaterilor care corespunde unei măsurători eronate ($v_{20} = + 0,02$ kcal/mol în prima variantă și $+4,75$ kcal/mol în cea de a patra variantă). Astfel, s aproape nu s-a modificat: 0,85 și, respectiv, variațiile constantelor în metoda celor mai mici pătrate s-au dovedit considerabil mai mici decît în metoda lui Cebîșev (fără a lua în considerare proasta condiționare a sistemelor).

O astfel de comportare poate fi pe deplin înțeleasă dacă ne amintim că metoda lui Cebîșev corespunde unei repartiții uniforme: apariția unei erori mari mărește considerabil intervalul (a, b) în care sînt repartizate toate erorile și, deoarece repartiția trebuie să fie uniformă, are loc o redistribuire a tuturor erorilor pe intervalul (a, b). În acele cazuri în care are loc o variație asemănătoare, mai mult sau mai puțin întîmplătoare, a tuturor erorilor cum este cazul în cea de a doua variantă, repartiția uniformă inițială practic se conservă, ceea ce explică dealtfel variația nu prea mare în acest caz a vectorului abaterilor.

Tabelul 9

Vectorii abaterilor

Numărrul compusului	Varianta I (V_{I} kcal/mol)		Varianta II (V_{II} kcal/mol)		Varianta III (V_{III} kcal/mol)		Varianta IV (V_{IV} kcal/mol)	
	Metoda celor mai mici pătrate	Metoda lui Cebîșev	Metoda celor mai mici pătrate	Metoda lui Cebîșev	Metoda celor mai mici pătrate	Metoda lui Cebîșev	Metoda celor mai mici pătrate	Metoda lui Cebîșev
1	−1,06	−1,34	−1,10	−1,15	−1,57	−2,10	−1,04	−2,76
2	−0,90	−1,40	−0,49	−0,72	−1,28	−1,65	−0,96	−2,84
3	0,18	0,17	0,22	0,20	−0,32	−1,09	0,18	−1,26
4	−0,63	−1,34	−1,27	−1,68	−0,89	−1,09	−0,77	−2,81
5	0,23	0,01	0,22	0,02	1,86	1,24	0,14	−1,45
6	−0,46	−0,63	0,08	−0,12	−0,78	−1,40	−0,50	−2,09
7	1,41	1,38	1,55	1,73	1,61	1,54	1,52	2,74
8	0,23	0,49	−0,16	−0,15	−0,27	−1,29	0,19	−0,96
9	−0,40	−1,33	−0,59	−1,18	−0,53	−0,57	−0,63	−2,83
10	0,48	0,03	0,90	0,53	0,22	−0,23	0,30	−1,46
11	−0,15	−0,60	−0,23	−0,60	−0,41	−0,85	−0,33	−2,09
12	−0,78	−1,23	−1,36	−1,73	−1,04	−0,48	−0,96	−2,72
13	1,65	1,40	1,72	1,73	1,97	2,06	1,67	2,73
14	0,67	0,71	1,22	1,06	0,30	−0,56	0,54	−0,77
15	1,33	1,37	1,38	1,22	2,96	2,10	1,20	−0,11
16	0,55	0,30	0,12	0,13	0,87	0,96	0,57	1,63
17	0,49	0,73	0,69	0,91	0,69	0,37	0,56	2,07
18	−0,15	−1,29	0,10	−0,66	−0,16	−0,03	−0,46	−2,82
19	0,70	0,04	0,57	0,02	0,57	0,29	0,43	−1,48
20	0,02	−0,64	−0,61	−1,16	−0,11	−0,39	4,75	2,84
21	−0,11	−0,77	−0,24	−0,79	−0,24	−0,52	−0,38	−2,29
22	−0,40	−1,06	−0,03	−0,58	−0,53	−0,81	−0,67	−2,58
23	1,40	0,93	1,42	1,25	1,84	2,10	1,33	2,24
24	−0,51	−0,68	−1,01	−1,35	−0,76	−1,45	−0,72	−2,19
25	0,82	0,63	0,80	0,46	2,55	1,86	0,59	−0,88
26	1,57	1,40	2,07	1,73	1,32	0,63	1,36	−0,11
27	0,30	−0,17	0,32	0,15	0,74	1,00	0,23	1,14
28	−0,73	−0,90	−1,23	−1,57	−0,98	−1,67	−0,94	−2,41
29	−1,16	−1,33	−1,16	−1,50	−1,41	−2,10	−1,37	−2,84
30	−0,93	−1,40	−0,41	−0,58	−0,49	−0,23	−1,00	−0,09
31	−0,54	−0,52	−0,39	−0,35	−0,21	−0,37	−0,55	0,80
32	−1,42	−1,40	−1,77	−1,73	−1,09	−1,25	−1,43	−0,08
33	−0,50	−0,19	−0,38	−0,51	−0,87	−1,97	−0,66	−1,69
34	0,09	−1,28	0,28	−0,66	0,20	0,49	−0,32	−2,84
35	0,22	−0,46	0,19	−0,16	−0,99	−0,57	0,07	0,81
36	−1,27	−1,27	−1,53	−1,28	−1,62	−1,07	−1,17	2,84
37	−0,59	−0,30	−0,38	−0,30	−1,70	−2,10	−0,64	0,99
38	0,33	−1,25	0,47	−0,65	0,56	1,02	−0,16	−2,84
s, ρ	0,85	1,40	0,99	1,73	1,25	2,10	1,19	2,84

Rezultatele obţinute arată că pentru calculul proprietăţilor fizico-chimice ale compuşilor prin metode aditive este mai util să se aplice metoda celor mai mici pătrate şi nu metoda lui Cebîşev, deoarece nu întotdeauna la analiza datelor experimentale existente în literatură se pot izola măsurătorile puternic eronate. Spre deosebire de metoda lui Cebîşev, metoda celor mai mici pătrate dă estimatori destul de stabili faţă de astfel de date, fără să înrăutăţească în mod observabil valorile calculate ale proprietăţilor date pentru alţi compuşi. Din acest punct de vedere, se poate arăta că, de exemplu, pentru compusul nr. 14 (2,3-dimetilpentan) este necesară o verificare suplimentară a unor proprietăţi ale acestuia, cum sînt ΔG^0, S^0 şi ΔH_f^0 (vezi tab. 6 şi 7).

Metoda lui Cebîşev are avantaje de calcul numai în acele cazuri în care se impun soluţiei condiţii suplimentare sub forma unor inegalităţi. Algoritmul simplex realizat în metoda lui Cebîşev se poate dovedi a fi cel mai simplu mijloc de rezolvare a problemei. Trebuie să amintim totuşi că partea de calcul nu este legată în general de aspectul fizic al problemei şi simplitatea realizării algoritmului nu este un argument în favoarea unei legi de repartiţie uniformă a erorilor, destul de puţin probabilă. În afară de aceasta, pentru sisteme prost condiţionate, cum sînt cele pentru această problemă, pînă şi avantajele de calcul ale metodei lui Cebîşev se pierd dacă nu se introduc unele modificări suplimentare. Astfel, de exemplu, ca urmare a proastei condiţionări, soluţia problemei obţinută prin metoda lui Cebîşev în variantele întîi, a doua şi a treia a dus, cu ajutorul algoritmului simplex obişnuit, la valori ale constantelor $\hat{x}_j$ şi la o valoare a lui ρ care nu corespund minimului absolut, deoarece „fundul" poliedrului s-a dovedit a fi practic paralel cu planul $z = 0$. La rezolvarea problemei pe calculatoare electronice, algoritmul a condus la unul din vîrfurile poliedrului cu o valoare ρ foarte apropiată de cea minimă, dar care, cu atît mai puţin, nu corespunde minimului absolut. Pentru obţinerea valorii minime au fost necesare operaţii suplimentare. În asemenea cazuri sînt foarte utili, printre alţii, diferiţi algoritmi de regularizare (vezi part. I, cap. 2, § 5).

7. Obţinerea unor substanţe cu proprietăţi date

Pe lîngă problema directă a determinării proprietăţilor fizico-chimice ale unor compuşi pe baza structurii lor, un mare rol îl joacă şi problema inversă: determinarea compoziţiei şi structurii unor compuşi care au proprietăţi fizico-chimice date. O astfel de problemă se pune nu numai pentru substanţe, ci şi pentru amestecuri şi soluţii. Se cere, de exemplu, să se determine care substanţă dintr-un număr de substanţe dintr-o serie dată are o entalpie de formare maximă la volum

molar şi temperatură de fierbere minime, sau să se obţină un amestec (soluţie) dintr-o serie de substanţe cu valori extreme ale unor mărimi ca presiunea vaporilor, volumul molar, viscozitatea şi entalpia de formare etc.

Dacă problema optimizării se pune pentru proprietăţi ale unor substanţe individuale sau ale unor amestecuri şi soluţii care pot fi reprezentate sub formă de funcţii liniare de anumite mărimi parţiale, sau care pot fi reduse la astfel de funcţii (pentru soluţii şi amestecuri acestea sînt funcţii de concentraţie), ea poate fi formulată în modul următor. Fie Z proprietăţi care se reprezintă (exact sau aproximativ) prin formele (funcţiile) liniare

$$Y_i(\mathbf{X}) = \sum_{j=1}^{t} f_{ij} x_j \quad (i = 1, 2, ..., Z), \tag{2.110}$$

iar asupra variabilelor x_j sînt impuse unele condiţii de tipul

(*a*)

$$\begin{aligned} g_{11}x_1 + g_{12}x_2 + \dots + g_{1l}x_l &= b_1, \\ g_{21}x_1 + g_{22}x_2 + \dots + g_{2l}x_l &= b_2, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \quad & \quad \vdots \\ g_{r1}x_1 + g_{r2}x_2 + \dots + g_{rl}x_l &= b_r; \end{aligned} \tag{2.111 a}$$

(*b*)

$$\begin{aligned} g_{r+1,1}x_1 + g_{r+1,2}x_2 + \dots + g_{r+1,l}x_1 &\leqslant b_{r+1}, \\ \vdots \qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \quad & \quad \vdots \\ g_{s1}x_1 + g_{s2}x_2 + \dots + g_{sl}x_l &\leqslant b_s; \end{aligned} \tag{2.111 b}$$

(*c*)

$$x_1 \geqslant 0, \; x_2 \geqslant 0, \dots, x_t \geqslant 0 \quad (t \leqslant l). \tag{2.111 c}$$

Se cere ca printre soluţiile sistemului (2.111) să se găsească o astfel de valoare a vectorului $\mathbf{X}^* = (x_1^*, x_2^*, .., x_t^*)$, pentru care formele liniare (2.110) să ia simultan valori extreme (minime sau maxime). Formele $Y_i(\mathbf{X})$ pot avea dimensiuni diferite.

De exemplu, pentru compuşii dintr-o serie de alcani se cere să se aleagă acela care are extreme, în condiţii date, entalpia de formare ΔH_f, volumul molar V şi potenţialul izobar ΔG_f (formele Y_1, Y_2 şi respectiv Y_3). Drept necunoscute x_i se iau numerele de elemente structurale în clasificarea pe atomi, ţinînd seama de înconjurarea primară: x_1, x_2, x_3, x_4, unde x_1 este numărul de atomi de carbon primari, x_2 — numărul atomilor secundari, x_3 — numărul atomilor terţiari, x_4 — numărul atomilor cuaternari. O condiţie de tipul (2.111 *a*) este

$$x_1 - x_3 - 2x_4 = 2.$$

Condiţia de tipul (2.111 *b*) apare la limitarea numărului de atomi de carbon în compuşii examinaţi, de exemplu

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 \leqslant 12.$$

În afară de aceasta, toate numerele x_i trebuie să fie nenegative, $x_1 \geqslant 0$, $x_2 \geqslant 0$, $x_3 \geqslant 0$, $x_4 \geqslant 0$ (condiţii de tipul (2.111 *c*)), şi întregi. Ultima condiţie se poate introduce de asemenea în formularea problemei.

Alt exemplu. Dintre hidrocarburile cu număr de atomi C mai mic decît 12, se alcătuieşte un amestec pentru care entalpia de ardere să fie maximă, cu condiţia ca entalpiile componentelor şi volumul molar mediu să fie date, iar presiunea vaporilor saturaţi să nu întreacă o valoare determinată. Drept necunoscute x_i apar concentraţiile componentelor individuale (în plus, se pot introduce corecţii la amestec).

Astfel, problema se reduce la optimizarea unui sistem, cu luarea simultană în considerare a cîtorva indici de calitate ai sistemului. Această problemă nu este decît o problemă de programare liniară cu un criteriu de calitate vectorial [33].

Să presupunem că problema standard de programare liniară (vezi part. I, cap. 2) este rezolvată separat pentru fiecare i dat ($i = 1, 2, .., Z$). Presupunem că soluţiile optime corespunzătoare sînt caracterizate prin vectorii

$$\mathbf{X}_i^0 = (x_{i1}^0, x_{i2}^0, \ldots, x_{il}^0) \qquad (i = 1, 2, \ldots, Z).$$

Determinăm pentru aceşti vectori valorile formelor liniare $Y_i(\mathbf{X}_i^0) \equiv \equiv Y_i^0$. Fiecare din vectorii $\mathbf{X}^0$ este soluţie a problemei de minimizare (extremizare) a formei liniare corespunzătoare, $Y_i(\mathbf{X})$, cu condiţiile (2.111), şi dă acestei forme o valoare numerică egală cu Y_i^0. Vectorii $\mathbf{X}_i^0$ se situează în spaţiul l-dimensional $\mathfrak{R}_1 \ni \{\mathbf{X}_1^0, \mathbf{X}_2^0, \ldots, \mathbf{X}_z^0\}$ şi sînt în general diferiţi pentru diferite forme $Y_i(\mathbf{X})$.

Din formele liniare $Y_i(\mathbf{X})$ se poate alcătui vectorul $\mathbf{Y}(\mathbf{X})$ cu componentele $Y_i(\mathbf{X})/Y_i^0$:

$$\mathbf{Y}(\mathbf{X}) = (Y_1(X)/Y_1^0, Y_2(X)/Y_2^0, \ldots, Y_z(X)/Y_z^0),$$

pentru care pătratul abaterii faţă de componentele unitare $\mathbf{Y}^0 = (1, 1,.., 1)$ este egal cu

$$R(\mathbf{X}) = \| \mathbf{Y}(\mathbf{X}) - \mathbf{Y}^0 \|^2 = \sum_{i=1}^{Z} (Y_i(X)/Y_i^0 - 1)^2 = \sum_{i=1}^{Z} \left[\sum_{j=1}^{N} \frac{f_{ij} x_j}{Y_i^0} - 1 \right]^2. \tag{2.112}$$

Rezolvarea problemei de extremizare (2.110) cu condiţiile (2.111), cu ajutorul funcţionalei $R(\mathbf{X})$, se poate căuta în sensul următor. Vom spune că soluţia $X^* = \{x_1^*, x_2^*, \ldots, x_1^*\}$ optimizează indicele vectorial de calitate $\mathbf{Y}(\mathbf{X})$ dacă este îndeplinită inegalitatea

$$R(\mathbf{X}^*) \leqslant R(\mathbf{X}) \tag{2.113}$$

pentru toţi vectorii **X** posibili. O astfel de soluţie a problemei de programare liniară examinate se numeşte optimă. Cu ajutorul soluţiei vectoriale X^* se obţin valori ale numerelor $Y_1(\mathbf{X}^*)$, $Y_2(\mathbf{X}^*)$, ..., $Y_Z(\mathbf{X}^*)$ foarte apropiate, în medie, de valorile numerelor Y_1^0, Y_2^0, ..., Y_Z^0.

Căutarea soluţiei vectoriale optime se reduce, aşa cum rezultă din (2.113), la minimizarea formei pătratice (2.112) cu condiţiile (2.111), adică la o problemă de programare pătratică, care poate fi rezolvată cu ajutorul oricărui algoritm destinat acestui scop, de exemplu prin metoda gradientului [34].

Rezolvarea problemei de găsire a substanţelor individuale, a soluţiilor şi amestecurilor cu un set optim de proprietăţi se efectuează astfel.

1. Proprietăţile care trebuie optimizate se scriu ca forme liniare de tipul (2.110).

2. Proprietăţile care trebuie să se afle în limite date se scriu sub forma unui sistem de inegalităţi (2.111 *b*).

3. Celelalte condiţii se scriu ca egalităţi, inegalităţi şi condiţii asupra variabilelor de tip (2.111).

4. Pentru fiecare formă liniară, în prezenţa unor condiţii (2.111), se rezolvă problema de programare liniară, adică se află soluţia optimă $\mathbf{X}_i^0$ şi valoarea optimă a formei liniare corespunzătoare acestei soluţii, $Y_i(\mathbf{X}^0) = Y_i^0$ (valoarea funcţiei scop).

5. Se alcătuieşte funcţionala $R(\mathbf{X})$ şi se rezolvă problema de programare pătratică.

În cazul în care este necesar să se aleagă o substanţă ale cărei proprietăţi se situează într-un interval determinat, ne putem limita la rezolvarea unui sistem de inegalităţi fie de tipul (2.111 *b*), fie cu limitări în ambele părţi, folosind pentru rezolvare algoritmul simplex.

BIBLIOGRAFIE

Generală

1. KIREEV V. A., *Metodi prakticeskih rascetov v termodinamike himiceskih reakţii*, Himiia, Moscova, 1970.
2. STALL D., WESTRUM E., ZINKE G., *Himiceskaia termodinamika organiceskih soedinenii*, Mir, Moscova, 1971.
3. STEPANOV N. F., ERLÎKINA M. E., *Rascet fizico-himiceskih svoistv organiceskih i elementoorganiceskih soedinenii*, J. fiz. himii, 44 (1), 254 (1970); 44 (6), 1603 (1970); 44(6), 1559(1970); 44(6), 1600(1970); 45(5), 1312(1971); 46(2), 543(1972) (articol în colaborare cu Grikina O.), 46(2), 547(1972).
4. TATEVSKI V. M., *Himiceskoe stroenie uglevodorodov i zakonomernosti v ih fiziko-himiceskih svoistvah*, Ed. MGU, Moscova, 1973.
5. TATEVSKI V. M., *Klasiceskaia teoriia stroeniia molekul i kvantovaia mehanika* Himiia, Moscova, 1973.
6. BENSON S. W., BUSS J. H., *Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties.*, J. Chem. Phys., 29(3), 546–572(1958).

7. BENSON S. W., CRUICKSHANK F. R., GOLDEN D. M., HAUGEN G. R., O'NEAL H. E., RODGERS A. S., SHAW R., WALSH R., *Additivity Rules for the Estimation of Thermodynamical Properties*, Chem. Rev., 69(3), 279–324(1969).
8. COX J. D., PILCHER G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London & New York, 1970.

Specială

Pentru paragrafele 1 *și* 2

9. GRIKINA O. E., *Teză de doctorat*, Univ. de Stat din Moscova, Fac. de chimie, 1970.
10. LEBEDEV IU. A., MIROȘNICENKO E. A., KNOBEL IU. K., *Termohimiia nitrosoedinenii*, Nauka, Moscova, 1970.
11. TATEVSKI V. M., STEPANOV N. F., IAROVOI S. S., *Kvantovo-mehaniceskie vîrajeniia dlea fiziceskih velicin i zakonomernosti v gheometriceskoi konfigurații molekul*, Vestn. Mosk. Universitatea, ser. himiia, nr. 5, 3-34(1964).
12. ALLEN T. L., *Bond Energies and the Interactions between Next-Nearest Neighbours, I. Saturated Hydrocarbons, Diamond, Sulfanes, S_8, and Organic Sulfur Compounds*, J. Chem. Phys., 31(4), 1039–1049(1959).
13. BERNSTEIN H. J., *The Physical Properties of Molecules in Relation to their Structure. I. Relations between Additive Molecular Properties in Several Homologous Series*, J. Chem. Phys., 20(2), 263–269(1952); J. Chem. Phys., 20(8), 1328(1952).
14. BERNSTEIN H. J., *Bond Energies in Hydrocarbons*, Traans Farad. Soc., 58, 2285–2306(1962).
15. CIOLA R., *Predicting Chemical Reactions by Thermodynamics*, Ind. Eng. Chem., 49(10), 1789–1792(1957).
16. FRANKLIN J. L., *Prediction of Heat and Energies of Organic Compounds*, Ind. Eng. Chem., 41(8), 1070–1076(1949).
17. FRANKLIN J. L., *Calculations of the Heats of Formation of Gaseous Free Radicals and Ions*, J. Chem. Phys., 21(11), 2029–2034(1953).
18. KALB A. J., CHANG A. L. H., ALLEN T. L., *Bond Energies and Interactions between Next-Nearest Neighbours. III. Gaseous and Liquid Alkanes, Cyclohexane, Alkylcyclohexanes and Decalins*, J. Amer. Chem. Soc., 88(13), 2938–2942 (1966).
19. LEIDLER K. J., *System of Molecular Thermochemistry for Organic Gases and Liquids*, Canadian J. Chem., 34, 626–648(1956).
20. LOVERING E. G., LEIDLER K. J., *A System of Molecular Thermochemistry for Organic Gases and Liquids. II. Extension to Compounds Containing Sulfur and Oxigen*, Canadian J. Chem., 38, 2367–2372(1960).
21. PLATT J. R., *Influence of Neighbour Bonds an Additive Bond Properties in Paraffins*, J. Chem. Phys. 15(6), 419–420(1947).
22. SKINNER H. A., *An Examination of Allen's Empirical Bond-Energy Scheme and Its Application to Paraffins and Cyclohexanes, Olefins, Alkyl Alcohols and Bromides and Amines*, *J. Chem. Soc.*, 4396–4408(1962).
23. SOUDERS M., MATTHEWS, C. S., HURD C. O., *Relationship of Thermodynamic Properties to Molecular Structure. Heat Capacities and Heat Contents of Hydrocarbon*

Vapor. Entropy and Heat of Formation of Hydrocarbon Vapor, Ind. Eng. Chem., 41, 1037–1056(1949).

24. TAYLOR W. J., PIGNOCCO J. M., ROSSINI F. D., *Method of Calculating the Properties of Hydrocarbons and Its Application to the Refractive Indexes, Densities and Boiling Points of the Paraffins and Monoolefin Hydrocarbons*, J. Res. Natl. Bur. St., 34, 413–434(1945).
25. ZAHN C. T., *The Significance of Chemical Bond Energies*, J. Chem. Phys., 2(10), 671–680(1934).

Pentru paragrafele 3, 4

26. STEPANOV N. F., ERLÎKINA M. E., *Ob ekivalentnosti razlicinîh metodov resciota fizico-himiceskih svoistv soedinenii*, Vestn. Mosk. universiteta, ser. himiia, nr. 5, 514–519(1970); nr. 3, 172–175(1971); nr. 3, 301–306(1971).

Pentru paragraful 5

27. ERLÎKINA M. E., STEPANOV N. F., IAROVOI S. S., *Issledovanie nadejnosti resciota fiziko-himiceskih svoistv soedinenii poluempiriceskim formulam s tociki zreniia ustoicivosti sistem lineinîh uravnenii*, Vestn. Mosk. universiteta, ser. himiia, nr. 2, 191–195(1972).
28. KOPTEV G. S., TATEVSKI V. M., *O neobhodimosti issledovaniia sistem lineinîh alghebraiceskih uravnenii na Obuslovlennost » i nekotorie popîtki ustraneniia pricin plohoi obuslovlennosti*, Vestn. Mosk. universiteta, ser. himiia, nr. 2, 10–18(1966).

Pentru paragraful 6

29. IŢCOVICI I. A., SPIVAK S. I., *Analiz primeneniia metodov lineinogo programmirovaniia pri postroenii kineticeskoi modeli slojnoi himiceskoi reakţii*, în culegerea Upravliaemîe sistemî nr. 4–5, Novosibirsk, S.O. A.N. S.S.S.R., Nauka, 142–147, 1970.
30. MUDROV V. I., KUŞKO V. L., MIHAILOV V. I., OSOVIŢKI E. M., *Nekotorîe eksperimentî po ispolzovaniiu metoda naimenşih modulei v zadaceah obrabotki orbitalnoi informaţii*", Kosmiceskie issledovaniia, 6(4), 502–516(1968).
31. SLINKO M. G., SPIVAK S. I., TIMOŞENKO V. I., *O kriteriiah opredeleniia parametrov kineticeskih modelei*, Kinetika i kataliz, 13(6), 1570–1578(1972).
32. SPIVAK S. I., TIMOŞENKO V. I., SLINKO M. G., *Primenenie metoda vîravnivaniia po P. L. Cebîşevu pri postroenii kineticeskoi modeli slojnoi himiceskoi reakţii*, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 192(3), 580–582 (1970).

Pentru paragraful 7

33. SALUKVADZE M. E., O zadace lineinogo programmirovaniia s vektornîm kriteriem kacestva, Avtomatika i telemehanika, nr. 5, 99–105 (1972).
34. WILDE D. J., *Metodî poiska ekstremuma*, Fizmatghiz, Moscova, 1967.

Capitolul 3

CINETICA UNOR REACȚII COMPLEXE

Metoda matricială și metodele algebrei liniare au fost folosite pe larg în ultimii ani în probleme de cinetică formală și în primul rînd în probleme de cinetică a reacțiilor. În acest capitol vom studia unele probleme ale cineticii formale în care ideile fundamentale ale procedeului algebric și-au găsit cea mai bună aplicare. De aceea nu ne vom opri deloc asupra descrierii reacțiilor, care decurg în sistem, din punct de vedere al proceselor elementare ale acestor reacții. Prin cinetică vom înțelege totalitatea expresiilor matematice pentru vitezele de formare a produșilor și de dispariție a reactanților ca funcții de temperatură, presiune și concentrație a substanțelor din amestec. În expunere vom folosi rezultatele din partea a doua, cap. 1, § 5, care se notează II.1.5.

1. Viteza de reacție

Fie un amestec de M substanțe între care decurg $\mathcal{K}$ reacții. Conform cu II.1.5, pentru fiecare reacție se poate defini un grad de completitudine, de exemplu gradul intensiv de completitudine $\overline{\chi}_k$. Într-o reacție complexă, variația Δc_i a concentrației reactantului i este corelată cu gradul de completitudine prin egalitatea

$$\Delta c_i = \sum_{k=1}^{K} \alpha_{ki} \overline{\chi}_k, \tag{3.1}$$

iar pentru toți cei M reactanți, aceste egalități se scriu astfel:

$$\Delta \mathbf{C} = \alpha^{\mathrm{T}} \overline{\chi}, \tag{3.2}$$

unde α este matricea stoichiometrică, iar ΔC și $\overline{\chi}$ sînt vectori-coloană cu elementele Δc_i și $\overline{\chi}_k$:

$$\Delta C = \begin{Vmatrix} \Delta c_1 \\ \Delta c_2 \\ \vdots \\ \Delta c_M \end{Vmatrix}, \quad \overline{\chi} = \begin{Vmatrix} \overline{\chi}_1 \\ \overline{\chi}_2 \\ \vdots \\ \overline{\chi}_K \end{Vmatrix}.$$

Expresiile (3.1) și (3.2) se pot scrie în formă diferențială, considerînd pe Δc_i și $\overline{\chi}_k$ ca funcții de timp și introducînd pentru acestea derivatele în raport cu timpul:

$$w_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \alpha_{ki} \frac{d\overline{\chi}_k}{dt} = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \alpha_{ki} W_k; \tag{3.3}$$

și, deci,

$$\mathbf{w} = \alpha^{T}\mathbf{W}, \tag{3.4}$$

unde

$$\mathbf{w} = \begin{Vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_M \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{W} = \begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ \vdots \\ W_M \end{Vmatrix}.$$

Mărimea w_i este viteza totală de formare a substanței i, iar W_k așa-numita viteză redusă a reacției k. Egalitatea matricială (3.4) reprezintă un sistem de ecuații diferențiale, care descriu modificarea compoziției amestecului în timp, adică determină cinetica unei reacții complicate.

Dacă rangul $\rho(\alpha)$ al matricii α ($\rho(\alpha) \equiv Q$) este egal cu $\mathcal{K}$ și din motive de simplitate se aleg drept substanțe-cheie A_i primele Q substanțe, putem scrie

$$\alpha = \| \alpha_1, \alpha_2 \|, \tag{3.5}$$

$$\mathbf{w} = \begin{Vmatrix} \mathbf{w}_1 \\ \mathbf{w}_2 \end{Vmatrix},$$

unde α_1 este o matrice nesingulară de ordinul Q, $\mathbf{w}_1$ este vectorul vitezelor de variație a concentrațiilor substanțelor-cheie, iar $\mathbf{w}_2$ este un vector analog pentru substanțele care nu sînt substanțe-cheie. În cazul unei astfel de descompuneri a matricii α și a vectorului $\mathbf{w}$, sistemul de ecuații (3.4) devine

$$\mathbf{w}_1 = \alpha_1^{T}\mathbf{W}, \tag{3.6}$$

$$\mathbf{w}_2 = \alpha_2^{T}\mathbf{W},$$

ceea ce dă, după eliminarea lui **W**,

$$\mathbf{w}_2 = \boldsymbol{\alpha}_2^T(\boldsymbol{\alpha}_1^T)^{-1}\mathbf{w}_1. \tag{3.7}$$

Astfel, cînd $\mathcal{K} = Q$, vitezele de variaţie a concentraţiilor substanţelor care nu sînt substanţe-cheie se exprimă liniar prin vitezele substanţelor-cheie. În afară de aceasta, conform relaţiei (1.64) din II.1.5,

$$\mathbf{C}_2 = \boldsymbol{\alpha}_2^T(\boldsymbol{\alpha}_1^T)^{-1}\mathbf{C}_1 + \boldsymbol{\theta}; \tag{3.8}$$

$\mathbf{C}_1$ şi $\mathbf{C}_2$ sînt vectori ai concentraţiilor substanţelor-cheie şi ale celor care nu sînt substanţe-cheie, iar $\boldsymbol{\theta}$ este vectorul invarianţilor,

$$\boldsymbol{\theta} = \mathbf{C}_2^0 - \boldsymbol{\alpha}_2^T(\boldsymbol{\alpha}_1^T)^{-1}\mathbf{C}_1^0, \tag{3.9}$$

unde $\mathbf{C}_1^0$ şi $\mathbf{C}_2^0$ sînt vectorii concentraţiilor în momentul iniţial.

Fie $\mathcal{K} > Q$, adică nu toate reacţiile sînt stoichiometric independente. Vom presupune din nou, pentru motive de simplitate, că primii Q indici ai liniilor şi coloanelor matricii $\boldsymbol{\alpha}$ se referă la reacţii independente şi, respectiv, la substanţe-cheie. Analog cu (3.5), vom efectua descompunerea vectorilor **w** şi **W** şi a matricii $\boldsymbol{\alpha}$:

$$\mathbf{w} = \begin{Vmatrix} \mathbf{w}_1 \\ \mathbf{w}_2 \end{Vmatrix} \begin{matrix} \}\,Q \\ \}\,M-Q \end{matrix}, \quad \mathbf{W} = \begin{Vmatrix} \mathbf{W}_Q \\ \mathbf{W}_{\mathcal{K}-Q} \end{Vmatrix}, \quad \boldsymbol{\alpha}_2 = \begin{Vmatrix} \overbrace{\boldsymbol{\alpha}_{11}^T}^{Q} & \overbrace{\boldsymbol{\alpha}_{12}^T}^{\mathcal{K}-Q} \\ \boldsymbol{\alpha}_{21}^T & \boldsymbol{\alpha}_{22}^T \end{Vmatrix} \begin{matrix} \}\,Q \\ \}\,M-Q \end{matrix} \tag{3.10}$$

unde dimensiunile corespunzătoare sînt notate prin acolade. Sistemul de ecuaţii (3.4) devine

$$\mathbf{w}_1 = \boldsymbol{\alpha}_{11}^T\mathbf{W}_Q - \boldsymbol{\alpha}_{12}^T\mathbf{W}_{\mathcal{K}-Q}, \quad \mathbf{w}_2 = \boldsymbol{\alpha}_{21}^T\mathbf{W}_Q - \boldsymbol{\alpha}_{22}^T\mathbf{W}_{\mathcal{K}-Q}, \tag{3.11}$$

iar, conform celor arătate mai sus, $\det\boldsymbol{\alpha}_{11}^T \neq 0$. Dacă se rezolvă prima dintre aceste egalităţi matriciale în raport cu $\mathbf{W}_Q$, obţinem

$$\mathbf{W}_Q = (\boldsymbol{\alpha}_{11}^T)^{-1}\mathbf{w}_1 - (\boldsymbol{\alpha}_{12}^T)^{-1}\,\boldsymbol{\alpha}_{12}^T\mathbf{W}_{\mathcal{K}-Q}. \tag{3.12}$$

Relaţia obţinută arată că dependenţa liniară a ecuaţiilor stoichiometrice ale reacţiilor nu atrage în general o dependenţă liniară a vitezelor de reacţie. În cazul în care reacţiile decurg în regim staţionar ($\mathbf{w}_1 \equiv 0$), ecuaţia (3.12) trece în:

$$\mathbf{W}_Q = -(\boldsymbol{\alpha}_{11}^T)^{-1}\boldsymbol{\alpha}_{12}^T\mathbf{W}_{\mathcal{K}-Q}, \tag{3.13}$$

cu singura particularitate importantă că aici vitezele de reacţie independente se exprimă liniar prin vitezele de reacţie dependente. Coloa-

nele matricii α^T cu indicii $i = \mathcal{Q}+1, \mathcal{Q}+2, ..., \mathcal{K}$ se exprimă liniar prin primele $\mathcal{Q}$ coloane în acord cu modul de construire:

$$\left\| \begin{matrix} \alpha_{12}^T \\ \alpha_{22}^T \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} \alpha_{11}^T \\ \alpha_{21}^T \end{matrix} \right\| \cdot \psi, \tag{3.14}$$

unde ψ este o matrice de dimensiuni $\mathcal{Q} \times (\mathcal{K} - \mathcal{Q})$, alcătuită din coeficienţii combinaţiilor liniare corespunzătoare. Această egalitate arată că

$$\alpha_{12}^T = \alpha_{11}^T \psi, \tag{3.15}$$

$$\alpha_{22}^T = \alpha_{22}^T \psi,$$

şi, deoarece α_{11}^T este o matrice nesingulară, atunci $\psi = (\alpha_{11}^T)^{-1}\alpha_{12}^T$ şi

$$\alpha_{22}^T = \alpha_{21}^T(\alpha_{11}^T)^{-1}\alpha_{12}^T. \tag{3.16}$$

Folosind această relaţie şi înlocuind relaţia (3.12) în a doua ecuaţie (3.11), obţinem

$$\mathbf{w}_2 = \alpha_{21}^T(\alpha_{11}^T)^{-1}\mathbf{w}_1, \tag{3.17}$$

adică o relaţie identică cu cea din cazul $\mathcal{K} = \mathcal{Q}$.

Cu ajutorul matricii $\psi = (\alpha_{11}^T)^{-1}\alpha_{12}^T$, sistemul de ecuaţii (3.4) se poate transcrie sub forma

$$\left\| \begin{matrix} \mathbf{w}_1 \\ \mathbf{w}_2 \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} \alpha_{11}^T \\ \alpha_{21}^T \end{matrix} \right\| \cdot \Phi, \tag{3.18}$$

unde

$$\Phi = \mathbf{W}_{\mathcal{Q}} + (\alpha_{11}^T)^{-1}\alpha_{12}^T \mathbf{W}_{\mathcal{K}-\mathcal{Q}} \tag{3.19}$$

este vectorul vitezelor de reacţie reduse generalizate. Formal, acest vector se scrie pentru reacţii independente. În cazul unui astfel de procedeu, cazul dat $\mathcal{K} > \mathcal{Q}$ se reduce în întregime la cazul studiat mai sus, $\mathcal{K} = \mathcal{Q}$. Concentraţiile substanţelor care nu sînt substanţe-cheie sînt legate de concentraţiile substanţelor-cheie şi de invarianţii reacţiilor prin relaţia (3.8):

$$\mathbf{C}_2 = \alpha_{21}^T(\alpha_{11}^T)^{-1}\mathbf{C}_1 + \theta, \tag{3.8}$$

cu exprimarea corespunzătoare a lui θ prin $\mathbf{C}_1^0$ şi $\mathbf{C}_2^0$.

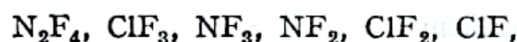
Să examinăm mai detaliat relaţiile obţinute, cu condiţia ca procesele să decurgă staţionar, adică cu condiţia $w_i = 0$ $(i = 1, 2, ..., M)$. Totodată, este suficient ca $w_i = 0$ pentru substanţele-cheie, deoarece, conform cu (3.17), pentru $w_1 = 0$ va avea loc şi $\mathbf{w}_2 = 0$.

Pentru $\mathcal{K} - \mathcal{Q} > \mathcal{Q}$, adică $\mathcal{K}/2 > \mathcal{Q}$, ecuaţia (3.13) nu poate fi rezolvată în mod univoc în raport cu $\mathbf{W}_{\mathcal{K}-\mathcal{Q}}$, astfel că nu toate vitezele de reacţie pot fi reprezentate fără condiţii suplimentare sub formă de combinaţii liniare de viteze ale reacţiilor independente.

Pentru $\mathcal{K} - Q \leqslant Q$ $(\mathcal{K}/2 \leqslant Q)$, în matricea α_{12}^{T} de dimensiuni $Q \times (\mathcal{K} - Q)$ se va găsi în general un minor de ordinul $\mathcal{K} - Q$ diferit de zero. Ţinînd seama de compatibilitatea sistemului (3.13), aceasta înseamnă că vectorul $\mathbf{W}_{\mathcal{K}-Q}$ poate fi exprimat prin $\mathbf{W}_Q$, adică relaţia stoichiometrică trece într-o relaţie liniară a vitezelor de reacţie şi condiţia de staţionaritate $\mathbf{w} = 0$ se poate înlocui prin condiţia de egalitate cu zero a vitezelor tuturor reacţiilor.

Dăm două exemple care ilustrează cele expuse în acest paragraf.

Exemplul 1. Fie un sistem de reacţie format din şase substanţe ($M = 6$):



N_2F_4, ClF_3, NF_3, NF_2, ClF_2, ClF,

în care decurg trei reacţii independente ($\mathcal{K} = Q = 3$):

$$R_1 = -N_2F_4 + 2NF_2 = 0,$$

$$R_2 = -NF_2 - ClF_3 + NF_3 + ClF_2 = 0,$$

$$R_3 = -NF_2 - NF_3 + ClF - ClF_2 = 0.$$

Pentru acest sistem exprimăm astfel matricea stoichiometrică:

$\alpha =$

	N_2F_4	ClF_3	NF_3	NF_2	ClF_2	ClF
	1	2	3	4	5	6
R_1	−1	0	0	2	0	0
R_2	0	−1	1	−1	1	0
R_3	0	0	1	−1	−1	1

$\rho(\alpha) = Q = 3.$

Deoarece $\mathcal{K} = Q = 3$, este suficient să se cunoască vitezele w_i ale celor trei reactanţi pentru care minorul corespunzător de ordinul 3 este diferit de zero, pentru ca din aceste viteze să se determine vitezele de variaţie a concentraţiilor celorlalţi $M - Q = 3$ reactanţi. Conform egalităţii (3.4),

$$\begin{Vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ w_4 \\ w_5 \\ w_6 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \end{Vmatrix}.$$

Considerăm drept substanțe-cheie pe cele cu numerele 1, 2 și 3, adică N_2F_4, ClF_3 și NF_3. Atunci

$$\begin{Vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{Vmatrix} = \underbrace{\begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix}}_{\alpha_1^T} \cdot \begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \end{Vmatrix},$$

$$\alpha_1^T = \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix}, \quad \alpha_2^T = \begin{Vmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix},$$

și, folosind relația (3.7), obținem

$$\begin{Vmatrix} w_4 \\ w_5 \\ w_6 \end{Vmatrix} = \underbrace{\begin{Vmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}}_{\alpha_2^T} \cdot \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -2 & 0 & -1 \\ 0 & -2 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{Vmatrix},$$

sau, ceea ce este același lucru,

$$w_{NF_2} = -2 \cdot w_{N_2F_4} + 0 \cdot w_{ClF_3} - 1 \cdot w_{NF_3},$$
$$w_{ClF_2} = 0 \cdot w_{N_2F_4} - 2 \cdot w_{ClF_3} - 1 \cdot w_{NF_3},$$
$$w_{ClF_2} = 0 \cdot w_{N_2F_4} + 1 \cdot w_{ClF_3} + 1 \cdot w_{NF_3}.$$

Integrarea fiecăreia dintre aceste ecuații permite să se obțină dependența concentrațiilor curente ale NF_2, ClF_2, și ClF de concentrațiile substanțelor-cheie N_2F_4, ClF_3 și NF_3. Astfel, pentru NF_2,

$$\int_0^t (w_{NF_2} + 2w_{N_2F_4} + w_{NF_3})\,dt = (c_{NF_2} + 2c_{NF_4} + c_{NF_3}) - (c^0_{NF_2} + 2c^0_{N_2F_4} + c^0_{NF_3}) = 0,$$

unde cu c^0 am notat concentrațiile în momentul inițial $t = 0$. În final, obținem

$$c_{NF_2} = c^0_{NF_2} + 2(c^0_{N_2F_4} - c_{N_2F_4}) + (c^0_{NF_3} - c_{NF_3}).$$

Expresii analoage se pot găsi și pentru c_{ClF_2} și c_{ClF}.

Exemplul 2. Să presupunem că în sistemul de reacție din exemplul 1 are loc un număr mai mare de reacții, de exemplu $\mathcal{K} = 5$, și că acestor reacții le corespunde matricea stoichiometrică

$$\alpha = \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & 2 & -2 & 1 \\ -1 & 0 & 2 & 0 & -2 & 2 \end{Vmatrix}.$$

Rangul acestei matrici este 3. Drept substanțe-cheie și drept reacții independente se pot lua primele trei. Folosind descompunerea (3.10), obținem în acest caz

$$\alpha_{11}^{T} = \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix}, \quad \alpha_{12}^{T} = \begin{Vmatrix} 0 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{Vmatrix},$$

$$\alpha_{21}^{T} = \begin{Vmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}, \quad \alpha_{22}^{T} = \begin{Vmatrix} 0 & 2 & 0 \\ -2 & -2 & -2 \\ 1 & 1 & 2 \end{Vmatrix},$$

astfel că, conform cu (3.12)

$$\begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \end{Vmatrix} = \underbrace{\begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix}}_{(\alpha_1^T)^{-1}} \cdot \begin{Vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{Vmatrix} - \underbrace{\begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{Vmatrix}}_{(\alpha_1^T)^{-1}} \cdot \underbrace{\begin{Vmatrix} 0 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{Vmatrix}}_{\alpha_{12}^T} \cdot \begin{Vmatrix} W_4 \\ W_5 \\ W_6 \end{Vmatrix} =$$

$$= \begin{Vmatrix} -w_1 \\ -w_2 \\ w_2 + w_3 \end{Vmatrix} - \begin{Vmatrix} W_5 + W_6 \\ -W_4 - W_5 \\ W_4 + W_5 + 2W_6 \end{Vmatrix}. \qquad (3.20)$$

Conform cu (3.17), avem

$$\begin{Vmatrix} w_4 \\ w_5 \\ w_6 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 2w_1 - w_2 - w_3 \\ w_2 - w_3 \\ w_3 \end{Vmatrix}.$$

Să presupunem acum că examinăm reacțiile staționare pentru care $w_i = 0$ $(i = 1, 2, ..., 6)$. Atunci, dacă matricea $(\alpha_1^T)^{-1}\,\alpha_{12}^T$ este nesingulară, din (3.20) se pot determina W_4, W_5 și W_6:

$$(\alpha_1^T)^{-1} \cdot \alpha_{12}^T = \begin{Vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{Vmatrix}.$$

Într-adevăr, $\det\{(\alpha_1^T)^{-1}\,\alpha_{12}^T\} = 2$, astfel că sistemul (3.20) se poate rezolva în raport cu W_4, W_5 și W_6:

$$\begin{Vmatrix} W_4 \\ W_5 \\ W_6 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -1 & -1/2 & -1/2 \\ 1 & -1/2 & -1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \end{Vmatrix}$$

și se obțin relațiile liniare între vitezele reacțiilor dependente și ale celor independente.

2. Mecanismul de reacţie

Expresia generală pentru viteza unei reacţii care decurge într-un sens se poate scrie sub forma

$$W = \frac{d\chi}{dt} = k(T)\, f(c_1, c_2, \ldots, c_M), \tag{3.21}$$

unde $k(T)$, constanta de viteză a reacţiei, este funcţie de temperatură. De regulă, această dependenţă a constantei de viteză de T este redată de ecuaţia lui Arrhenius:

$$k = Ze^{-E/kT}$$

(în care Z şi E sînt parametri). Factorul de concentraţie $f(c)$ pentru sisteme simple în care, de exemplu, decurge o singură reacţie, se poate deseori reprezenta sub forma

$$f = \prod_{i=1}^{M} c_i^{\varkappa_i}, \tag{3.22}$$

unde $\varkappa_i$ este un coeficient numit ordinul reacţiei, de fapt Ai. Totodată, se presupune că pentru produşii de reacţie $\varkappa_i = 0$, în timp ce pentru reactanţi, în general $\varkappa_i \neq 0$.

O astfel de reprezentare a lui f este legată de ipotezele iniţiale ale cineticii chimice asupra aspectului fizic al mersului unei reacţii: moleculele, ciocnindu-se una de alta, suferă anumite transformări. Numărul de ciocniri este proporţional cu concentraţiile reactanţilor la o putere egală cu numărul de molecule din fiecare reactant care participă la ciocnire şi care duc la formarea produşilor de reacţie.

Într-un astfel de procedeu, $\varkappa_i$ trebuie să fie numere întregi nenegative. Expresia (3.22) se foloseşte totuşi şi în cazuri mai generale, cînd coeficienţii $\varkappa_i$ determinaţi din date experimentale sînt fracţionari şi, mai mult, depind de temperatură. Din punct de vedere al reprezentării fizice indicate, aceasta înseamnă că în sistem are loc, în general, nu o reacţie simplă, adică o reacţie pentru care coeficienţii $\varkappa_i$ sînt numere întregi.

Relaţia (3.22) se numeşte legea cinetică a acţiunii maselor, sau postulatul fundamental al cineticii chimice. Dacă această relaţie este satisfăcută, în cazul unor ipoteze destul de generale (vezi de exemplu [16]) şi cu condiţia ca reacţia să fie unică în sistem, se poate arăta că coeficienţii $\varkappa_i$ ai reactanţilor sînt proporţionali cu coeficienţii stoichiometrici ai reacţiei, cu unul şi acelaşi coeficient de proporţionalitate. Se numeşte *ecuaţie moleculară* o ecuaţie chimică care satisface legile

stoichiometriei și ai cărei coeficienți stoichiometrici determină factorul de concentrație f, conform legii cinetice a acțiunii maselor.

Pentru o ecuație moleculară, $\varkappa_i = 0$ dacă i este produs al reacției și $\varkappa_i = -\alpha_i$ dacă A_i este reactant.

Pentru un sistem de reacție oarecare în care decurg cîteva reacții, se presupune de obicei (și noi vom accepta această presupunere) că întotdeauna se poate găsi un *set de ecuații moleculare* și ecuațiile cinetice corespunzătoare lor, care redau în totalitate cinetica observată experimental pentru sistemul dat. Un astfel de set de ecuații se numește *mecanism*.

Fiecare ecuație moleculară a mecanismului determină o *reacție elementară*. Pentru a sublinia că este vorba de o ecuație moleculară și nu o ecuație stoichiometrică oarecare, în locul semnului egalității se folosește o săgeată (→ sau ←), îndreptată dinspre acea parte a ecuației unde sînt înscriși reactanții către acea parte unde sînt înscriși produșii de reacție.

În paragrafele precedente s-a amintit despre vitezele reacțiilor directe, adică despre acele reacții care decurg într-un singur sens. Dacă reacția moleculară decurge în ambele sensuri cu o viteză observabilă, viteza ei W se determină ca diferență între vitezele reacției directe și inverse (W_1 și, respectiv, W_2):

$$W = W_1 - W_2,$$

sau, ținînd seama de (3.21) și (3.22),

$$W = k_1 \prod_{i=1}^{M'} c_i^{-\alpha_i} - k_2 \prod_{i=M+1}^{M} c_i^{\alpha_i}. \tag{3.23}$$

Aici k_1 și k_2 sînt constantele de viteză ale reacțiilor directă și inversă, M' este numărul de reactanți, adică de substanțe inițiale, $M - M'$ este numărul de produși de reacție, α_i sînt coeficienții stoichiometrici în ecuația moleculară a reacției (cu obișnuita regulă a semnelor). La atingerea echilibrului, $W_1 = W_2$, astfel că $W = 0$ și deci

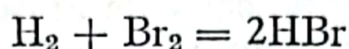
$$\prod_{i=1}^{M} c_i^{\alpha_i} = \frac{k_1}{k_2} \equiv K, \tag{3.24}$$

unde K este constanta de echilibru.

Dacă viteza reacției inverse este considerabil mai mică (de exemplu cu cîteva ordine de mărime) decît viteza reacției directe, atunci la echilibru concentrațiile produșilor inițiali vor fi aproape nule, astfel că reacția dată se poate considera practic ireversibilă. De exemplu, la arderea metanului în oxigen, $K > 10^{40}$, astfel că se poate spune că reacția dată este ireversibilă. Dacă k_1 și k_2 sînt apropiați, atunci este vorba de reacții reversibile. Fiecare reacție moleculară elementară care decurge într-un

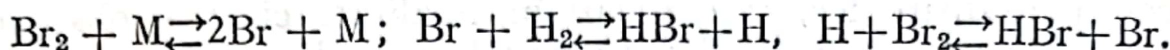
singur sens sau în ambele sensuri se numește *stadiu*. Pentru reacțiile ireversibile se folosește simbolul → sau ←, iar pentru reacțiile reversibile, simbolul ⇄.

De exemplu, pentru reacția



$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

mecanismul se scrie astfel:



$$Br_2 + M \rightleftarrows 2Br + M; \quad Br + H_2 \rightleftarrows HBr + H, \quad H + Br_2 \rightleftarrows HBr + Br.$$

Aici sînt trei stadii și cinci reacții elementare: primele două stadii sînt reversibile și sînt formate fiecare din două reacții elementare.

În practică, se observă variațiile concentrațiilor acelor substanțe care intră în ecuațiile stoichiometrice totale și care sînt combinații liniare de ecuații pentru diferitele stadii ale mecanismului. Aceste substanțe se numesc determinabile. Substanțele care nu intră în ecuațiile totale se numesc *intermediare*. În exemplul dat, substanțe intermediare sînt M, H și Br.

Dacă în sistem decurge numai o reacție, pentru caracterizarea compoziției amestecului în fiecare moment este suficient să se cunoască viteza de formare sau de consumare a unei substanțe (cheie), deoarece vitezele de formare ale tuturor substanțelor sînt legate prin relațiile

$$\frac{1}{\alpha_i} w_i \equiv \frac{1}{\alpha_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{d\chi}{dt} \equiv W. \tag{3.25}$$

Ecuația cinetică are în acest caz o formă simplă (considerînd prima substanță drept substanță-cheie):

$$\frac{dc_1}{dt} = \alpha_1 W(c),$$

a cărei integrare dă

$$t = \int_0^t dt = \int_{c_1^0}^{c_1} \frac{dc_1}{\alpha_1 W(c)},$$

unde în $W(c)$ toate concentrațiile trebuie să fie exprimate prin c_1.

În cazul unei reacții de ordin superior, avem un sistem de ecuații diferențiale. De exemplu, dacă toate reacțiile sînt de ordin cel mult egal cu 2, acest sistem are forma

$$w_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j,k} \nu_{ijk} c_j c_k + \sum_j \nu_{ij} c_j + \nu_i \quad (i = 1, 2, \ldots, M), \tag{3.26}$$

unde ν_{ijk}, ν_{ij} și ν_i sînt constante. Sumarea peste j și k se face de la 1 la M. Așa cum am arătat în § 1, vitezele w_i și concentrațiile tuturor substanțelor pot fi exprimate prin vitezele w_j și prin concentrațiile

substanțelor-cheie (și de asemenea prin vectorul invarianților). De aceea, vectorul Q-dimensional $\mathbf{C}_1$ pentru substanțele-cheie este variabila fundamentală care caracterizează starea amestecului ce suferă o transformare chimică complexă. În cazul general, vitezele de formare w_j $(j = 1, 2, ..., Q)$ pot fi reprezentate ca funcții de elementele vectorului $\mathbf{C}$ și de temperatura T:

$$\frac{dc_j}{dt} = w_j(\mathbf{C}, T) \quad (j = 1, 2, ..., Q). \tag{3.27}$$

Dacă vitezele w_j depind de concentrațiile substanțelor care nu sînt substanțe-cheie, acestea din urmă pot fi eliminate cu ajutorul unor relații de forma (3.8). Ecuațiile (3.27) sînt de regulă neliniare. Integrarea lor directă se poate face numai în cazurile cele mai simple. De obicei se folosește integrarea numerică pe calculatoare electronice.

Așa cum am mai arătat, experimental se determină numai variația concentrațiilor acelor substanțe care intră în ecuația stoichiometrică generală. De obicei este imposibil să se măsoare concentrațiile substanțelor intermediare. Totodată, numărul total de etape poate fi foarte mare, de exemplu pentru procesele catalitice eterogene complexe, care includ un număr de etape de adsorbție și desorbție a substanțelor, de formare și de dispariție a produșilor intermediari. De aceea, alegerea substanțelor-cheie pentru care este cunoscută variația concentrațiilor în decursul reacțiilor joacă un rol esențial în descrierea cineticii unor procese complexe.

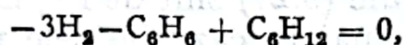
Vom da *un exemplu* destul de convingător [7]. Fie un sistem care include următoarele componente:

Nr.	Componenta	Viteza variației concentrației
1	C_6H_6	w_1
2	H_2	w_2
3	C_6H_{12}	w_3
4	Centru activ liber pe suprafața catalizatorului	w_4^*
5	C_6H_6 adsorbit pe catalizator	w_5^*
6	C_6H_8 adsorbit pe catalizator	w_6^*
7	C_6H_{10} adsorbit pe catalizator	w_7^*

Sistemul de ecuații cinetice are forma

$$\begin{Vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ w_4 \\ w_5 \\ w_6 \\ w_7 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \\ W_4 \\ W_5 \end{Vmatrix}.$$

Rangul Q al matricii stoichiometrice α este 4, adică $Q < \mathcal{K}$. Deci, pentru sistemul dat, în care are loc reacția totală



$$-3H_2 - C_6H_6 + C_6H_{12} = 0,$$

drept substanțe-cheie pot fi alese oricare patru dintre cele șapte enumerate (incluzînd și centrul activ al catalizatorului), cu condiția ca minorul corespunzător al matricii α^T să fie diferit de zero. Pentru un astfel de minor, matricea conține cel puțin o linie care corespunde unei substanțe oarecare din cele enumerate la numerele 4—7, adică substanței adsorbite sau centrului activ pe catalizator. De regulă, experimental se pot măsura concentrațiile și variația lor numai pentru primele trei substanțe. Într-un astfel de caz, sistemul de ecuații cinetice este subdeterminat. Acesta nu poate fi redus la un sistem mai simplu, în care să intre numai variabilele observabile.

În astfel de cazuri se utilizează unele ipoteze suplimentare sau se creează astfel de condiții de efectuare a experimentului în care vitezele de variație a concentrațiilor substanțelor intermediare (w_4^*, ..., w_7^* în exemplu) să poată fi exprimate prin vitezele w_j cunoscute (w_1, w_2, w_3 în exemplu). Diferiți autori au propus modalități de rezolvare a problemei prin eliminarea variabilelor excedentare. În paragrafele ce urmează ne vom opri la două dintre acestea: teoria concentrațiilor staționare a lui Bodenstein-Semenov și teoria lui Horiuti-Temkin.

3. Metode de rezolvare a sistemelor de ecuații cinetice care conțin concentrațiile substanțelor intermediare

Prin rezolvarea sistemelor de ecuații cinetice se înțelege de obicei rezolvarea uneia dintre următoarele două probleme:

a) la concentrații cunoscute ale substanțelor, care se determină în fiecare moment, trebuie găsite vitezele reacțiilor (și ale variației concentrațiilor substanțelor intermediare);

b) la viteze cunoscute ale reacţiilor se cere să se găsească concentraţiile substanţelor ca funcţii de timp, adică se cere să se integreze ecuaţiile cinetice pentru viteze date ale reacţiilor.

Din punct de vedere al folosirii metodelor algebrei liniare, un mare interes prezintă prima dintre aceste probleme. De aceea de acum înainte ne vom opri numai asupra acesteia.

Deoarece concentraţiile şi variaţia lor în timp sînt necunoscute pentru substanţele intermediare sau pot fi măsurate experimental cu mare greutate (de exemplu din cauza valorilor mici ale acestor concentraţii), se caută de obicei ca ele să fie eliminate din ecuaţiile cinetice. O astfel de eliminare poate fi efectuată, în particular, prin următoarele două metode.

A. Metoda concentraţiilor staţionare (Bodenstein-Semenov)

Concentraţia c_i se numeşte staţionară dacă nu se modifică în timp în fiecare element al spaţiului de reacţie, adică $w_i = 0$. Dacă concentraţiile nici unei substanţe nu se modifică în timp, se spune că reacţia este *staţionară*. Reacţii staţionare pot decurge numai în sisteme deschise, cînd constanţa concentraţiilor participanţilor la reacţie se menţine prin intrarea sau ieşirea acestora din spaţiul de reacţie. Concentraţia substanţelor intermediare se poate menţine constantă într-un interval de timp dacă vitezele de formare a acestora în diferite reacţii elementare sînt egale cu vitezele lor de consumare în alte reacţii elementare.

Într-un sistem izolat (închis) reacţia poate să decurgă *cvasistaţionar:* componenţa sistemului nu se modifică prea repede, astfel încît concentraţiile rămîn aproximativ aceleaşi, ca şi în condiţii staţionare. Modul de tratare cvasistaţionar a fost dezvoltat în cazul reacţiilor complexe de Bodenstein (vezi, de exemplu, [17]). Condiţia principală de aplicabilitate la substanţele intermediare a unui astfel de procedeu este aceea că timpul de viaţă al acestora trebuie să fie considerabil mai mic decît timpul caracteristic de reacţie (de exemplu, jumătatea duratei în care decurge reacţia).

Ipoteza de bază a metodei concentraţiilor staţionare presupune că concentraţiile substanţelor sau ale formaţiilor intermediare sînt staţionare. Introducem următoarea numerotare a substanţelor în sistem: indicii 1, 2, ..., M' se referă la măsurători ale reactanţilor (neintermediari) şi produşilor, iar indicii $M' + 1$, ..., M se referă la substanţele intermediare. În afară de aceasta, pentru o mai bună evidenţă, notăm mărimile care se referă la substanţele intermediare cu asterisc. Condiţia de staţionaritate a substanţelor intermediare se poate scrie sub forma

$$w_i^* = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \alpha_{ki}^* W_k = 0 \qquad (3.28)$$

sau

$$w^* = (\alpha^*)^T W = 0. \tag{3.29}$$

Deoarece în general substanțele intermediare nu formează un set complet Q de substanțe-cheie, condiția (3.28) nu atrage după sine staționaritatea concentrațiilor tuturor substanțelor aflate în amestecul de reacție.

Sistemul de ecuații (3.28) permite deseori să se exprime explicit concentrațiile substanțelor intermediare prin concentrațiile produșilor și cele ale reactanților, ceea ce duce în final la o rezolvare completă a problemei cinetice.

Menționăm că analiza critică a ipotezei asupra staționarității este conținută în lucrările lui N. N. Semenov [9] și D. A. Frank-Kamenețki [15]. Condiția de staționaritate se poate aplica numai acelor substanțe intermediare a căror concentrație este măsurabilă sau mai mică decît mărimea erorii experimentale, altfel spus așa numitelor formații Bodenstein.

Condiția de staționaritate sau de cvasistaționaritate a concentrațiilor substanțelor intermediare arată că aceste concentrații devin concentrații de echilibru în raport cu concentrațiile curente ale produșilor sau ale reactanților. Această condiție poate fi îndeplinită, de exemplu într-un reactor dinamic cu recirculare sau într-un reactor dinamic cu strat staționar de catalizator în regim stabilit, adică atunci cînd condițiile create artificial asigură un mers cvasistaționar al reacției. Pentru alte sisteme, de exemplu pentru un reactor periodic, condiția de cvasistaționaritate se ia ca ipoteză.

Pentru ilustrarea celor arătate vom folosi exemplul dat la sfîrșitul paragrafului precedent. Introducem ipoteza de cvasistaționaritate pentru substanțele cu numerele 4—7, adică $w_4^* = w_5^* = w_6^* = w_7^* = 0$. Sistemul cinetic de ecuații se scrie astfel:

$$\begin{Vmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \\ W_4 \\ W_5 \end{Vmatrix},$$

sau, dacă se scriu separat ultimele patru ecuaţii ale acestui sistem,

$$\underbrace{\begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \end{Vmatrix}}_{(\boldsymbol{\alpha}^*)^T} \cdot \underbrace{\begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \\ W_4 \\ W_5 \end{Vmatrix}}_{\mathbf{W}} = 0$$

$$(\boldsymbol{\alpha}^*)^T \mathbf{W} = 0.$$

Deoarece rangul matricii $(\boldsymbol{\alpha}^*)^T$ este 3, dintre aceste patru ecuaţii numai trei sînt independente:

$$\begin{aligned} W_3 &= W_2 - W_1, \\ W_4 &= - W_2 + 2W_1, \\ W_5 &= W_1. \end{aligned} \tag{3.30}$$

Aceste ecuaţii sînt insuficiente pentru a exprima toate concentraţiile substanţelor intermediare prin concentraţiile reactanţilor şi ale produşilor, adică prin concentraţiile substanţelor H_2, C_6H_6 şi C_6H_{12}. Deci, în acest exemplu, ipoteza staţionarităţii nu duce la o determinare completă a sistemului de ecuaţii cinetice, astfel că se cere introducerea unor relaţii suplimentare.

Sistemul de ecuaţii (3.30) poate fi scris în formă completă astfel:

$$\mathbf{W} = \begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \\ W_4 \\ W_5 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ -1 & 1 \\ 2 & -1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} W_1 \\ W_2 \end{Vmatrix} = \boldsymbol{\Gamma}\overline{\mathbf{W}}, \tag{3.31}$$

unde în partea dreaptă vectorul $\overline{\mathbf{W}}$ al vitezelor reacţiilor conţine numai viteze independente, prin care, conform cu (3.30), se exprimă restul de viteze ale reacţiilor. Matricea $\boldsymbol{\Gamma}$ din (3.31) are proprietatea importantă că

$$(\boldsymbol{\alpha}^*)^T\boldsymbol{\Gamma} = \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ -1 & 1 \\ 2 & -1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix} = 0. \tag{3.32}$$

Rezultatul exprimat prin egalitatea (3.32) se generalizează fără dificultate pentru un caz oarecare, pentru care este îndeplinită condiția (3.29):

$$\mathbf{w}^* = (\mathbf{w}^*)^T\mathbf{W} = 0.$$

Fie q rangul matricii $(\boldsymbol{\alpha}^*)^T$. Atunci se va găsi o astfel de matrice $\boldsymbol{\Gamma}$, de dimensiuni $\mathcal{K}\times(\mathcal{K}-q)$ și rang $\mathcal{K}-q$, care transformă pe $(\boldsymbol{\alpha}^*)$ (la înmulțirea acesteia la stînga cu $(\boldsymbol{\alpha}^*)^T$) într-o matrice nulă de dimensiuni $(M-M')\times(\mathcal{K}-q)$:

$$(\boldsymbol{\alpha}^*)^T\boldsymbol{\Gamma} = 0. \tag{3.33}$$

Astfel, matricea $\boldsymbol{\Gamma}$ se determină (în general, nu în mod unic), conform celor expuse în I,2,1, în felul următor: coloanele acesteia sînt soluții liniar-independente $\mathbf{X}^0$ ale sistemului de ecuații liniare omogene

$$(\boldsymbol{\alpha}^*)^T\mathbf{X}^0 = 0.$$

Printre componentele vectorului $\mathbf{W} = \boldsymbol{\Gamma}\overline{\mathbf{W}}$, numai $\mathcal{K}-q$ sînt independente. Celelalte q componente se exprimă liniar prin acestea. Vectorul $\overline{\mathbf{W}}$, egal, de exemplu, cu produsul $\boldsymbol{\Gamma}^{-1}$ $\mathbf{W}$, este alcătuit numai din elemente independente.

Scriem sistemul complet de ecuații cinetice sub forma

$$\mathbf{w} = \begin{Vmatrix} \mathbf{w}_1 \\ \mathbf{w}^* \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \mathbf{w}_1 \\ 0 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \boldsymbol{\alpha}_1^T \\ \boldsymbol{\alpha}^{*T} \end{Vmatrix} \mathbf{W},$$

unde $\mathbf{w}_1$ și $\boldsymbol{\alpha}_1^T$ se referă la anumite substanțe. Deoarece $\mathbf{W} = \boldsymbol{\Gamma}\mathbf{W}$, această egalitate se transformă mai departe astfel:

$$\mathbf{w} = \begin{Vmatrix} \mathbf{w}_1 \\ 0 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \boldsymbol{\alpha}_1^T \\ \boldsymbol{\alpha}^{*T} \end{Vmatrix} \boldsymbol{\Gamma}\overline{\mathbf{W}} = \begin{Vmatrix} \boldsymbol{\alpha}_1^T\boldsymbol{\Gamma} \\ \boldsymbol{\alpha}^{*T}\boldsymbol{\Gamma} \end{Vmatrix} \overline{\mathbf{W}}$$

și, deoarece $(\boldsymbol{\alpha}^*)^T\boldsymbol{\Gamma} = 0$, găsim în final că

$$\mathbf{w}_1 = (\boldsymbol{\alpha}_1^T\boldsymbol{\Gamma})\,\overline{\mathbf{W}}. \tag{3.34}$$

Astfel, acest procedeu reduce rezolvarea problemei inițiale la rezolvarea sistemului (3.34), care conține vitezele de variație a concentrațiilor numai pentru anumite substanțe. După ce din acest sistem este găsit vectorul $\overline{\mathbf{W}}$, se calculează apoi vectorul $\mathbf{W}$ al vitezelor reacțiilor inițiale:

$$\mathbf{W} = \boldsymbol{\Gamma}\overline{\mathbf{W}} \tag{3.35}$$

și concentrațiile substanțelor intermediare, dacă numărul de relații obținut este suficient de mare pentru determinarea acestora.

B. Metoda lui Horiuti-Temkin

În anul 1957, Horiuti [18] și Horiuti și Nakamura [19, 20] au propus o altă metodă de exprimare a condițiilor de staționaritate, care s-a dovedit a fi mult mai comodă pentru reacțiile complexe decît folosirea directă a ecuațiilor (3.29). Această metodă a căpătat ulterior o dezvoltare cu ocazia apariției lucrărilor lui Temkin [12 — 14].

Esența metodei lui Horiuti-Temkin constă în următoarele. În locul ecuațiilor moleculare pentru etapele inițiale ale reacției, care intră în mecanism, se examinează astfel de combinații liniare în care coeficienții stoichiometrici din fața substanțelor (formațiilor) se anulează. Coeficienții acestor combinații liniare se numesc, după Horiuti, *numere stoichiometrice*.

Fie $\mathcal{K}$ etape R_k ($k = 1, 2, ..., \mathcal{K}$), din care sînt alcătuite $\mathcal{L}$ combinații liniare

$$\bar{R}_l = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \gamma_{lk} R_k \qquad (l = 1,\ 2,\ ...,\ \mathcal{L}). \tag{3.36}$$

Setul de numere stoichiometrice γ_{lk} pentru combinația liniară l se poate scrie sub forma unui vector-coloană $\boldsymbol{\Gamma}_l$:

$$\boldsymbol{\Gamma}_l^{\mathrm{T}} = \| \gamma_{l1}, \gamma_{l2}, ..., \gamma_{lk} \|, \tag{3.37}$$

iar, pentru toate combinațiile $\mathcal{L}$, sub forma unei matrici $\bar{\boldsymbol{\Gamma}}$ de dimensiuni $\mathcal{K} \times \mathcal{L}$:

$$\bar{\boldsymbol{\Gamma}} = \| \boldsymbol{\Gamma}_1 \boldsymbol{\Gamma}_2 ... \boldsymbol{\Gamma}_{\mathcal{L}} \|. \tag{3.38}$$

Fiecare coloană $\boldsymbol{\Gamma}_l$ a matricii $\bar{\boldsymbol{\Gamma}}$ determină acea reacție căreia îi corespunde vectorul $\bar{R}_l$. Conform terminologiei lui Horiuti, fiecare coloană de acest fel determină procesul reacției respective.

Coeficienții stoichiometrici $\bar{\alpha}_{li}$ din ecuația reacției satisfac, conform cu (3.36), egalitatea

$$\bar{\alpha}_{li} = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \gamma_{li} \alpha_{ki} \qquad (i = 1,\ 2,\ ...,\ M). \tag{3.39}$$

Aici, indicii l, k și i numerotează calea, etapa și, respectiv, substanța. În formă matricială, în loc de (3.39) putem scrie

$$\bar{\boldsymbol{\alpha}} = \bar{\boldsymbol{\Gamma}}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\alpha}, \tag{3.40}$$

unde $\boldsymbol{\alpha}$ și $\bar{\boldsymbol{\alpha}}$ sînt matricile stoichiometrice pentru etape și căi.

Exemplul 1. Fie un sistem format din şapte substanţe, indicate mai jos (* — centrul activ al catalizatorului), avînd matricea stoichiometrică $\boldsymbol{\alpha}$ şi matricea $\overline{\Gamma}$ date [13]:

$\boldsymbol{\alpha} =$

	H_2	C_4H_6	C_4H_8	C_4H_{10}	*	$C_4H_6^*$	$C_4H_8^*$
R_1	1	0	0	−1	−1	0	1
R_2	0	0	1	0	1	0	−1
R_3	1	0	0	0	0	1	−1
R_4	0	1	0	0	1	−1	0
R_5	0	0	0	−1	−1	−1	2

$\overline{\Gamma} =$

Γ_1	Γ_2	Γ_3
1	2	3
1	1	0
1	0	2
0	1	0
0	1	−1
0	0	1

Înmulţind pe $\overline{\Gamma}^T$ cu $\boldsymbol{\alpha}$, obţinem trei ecuaţii stoichiometrice pentru căile care nu conţin formaţii intermediare,* $C_4H_6^*$ şi $C_4H_8^*$, iar matricea stoichiometrică $\overline{\alpha}$ are forma

$\overline{\boldsymbol{\alpha}} =$

	H_2	C_4H_6	C_4H_8	C_4H_{10}	*	$C_4H_6^*$	$C_4H_8^*$
R_1	1	0	1	−1	0	0	0
R_2	2	1	0	−1	0	0	0
R_3	0	−1	2	−1	0	0	0

$= \| \overline{\boldsymbol{\alpha}}_1 0 \|,$

unde $\overline{\boldsymbol{\alpha}}_1$ este matricea formată din primele patru coloane ale lui α care conţin elemente nenule.

În acest exemplu, cu ajutorul matricii $\overline{\Gamma}$ se elimină toate substanţele intermediare, astfel că coloanele acestei matrici definesc trei căi pentru sistemul dat. Coloanele matricii $\overline{\Gamma}$ sînt liniar independente, astfel că pot fi considerate ca bază a căilor. Aceasta înseamnă că oricare altă cale a unei reacţii complexe este o combinaţie liniară a celor trei căi indicate.

Numărul de căi de bază $\mathcal{L}$ este determinat de regula lui Horiuti:

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - I,$$

unde $\mathcal{K}$ este numărul de etape în mecanismul iniţial, iar I este numărul de substanţe intermediare independente. În exemplul dat, $\mathcal{K} = 5$, iar numărul de substanţe intermediare este trei: *, C_4H_6* şi $C_4H_8^*$. Totuşi, după cum rezultă din expresia matricii $\boldsymbol{\alpha}$, ultimele trei coloane ale acesteia, corespunzătoare acestor substanţe, sînt legate între ele prin relaţii liniare, adică rangul matricii $\boldsymbol{\alpha}^*$ este 2 şi numărul de substanţe intermediare independente este de asemenea 2. Astfel, $\mathcal{L} = 5-2 = 3$, în concordanţă cu rezultatul menţionat.

Observăm, că pentru mecanisme necomplexe nu este greu de găsit, printr-o simplă alegere a coeficienţilor γ_{lk}, baza căilor. În cazul general, aşa cum am arătat, aceasta se poate găsi prin metodele date în I,2,2.

Pentru fiecare cale $\overline{R}_l$ se poate scrie *formal* o ecuaţie cinetică analoagă ecuaţiei (3.3):

$$w_i = \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \overline{\alpha}_{li} \overline{W}_l \quad (i = 1,\ 2,\ \ldots,\ M), \tag{3.41}$$

unde $\overline{W}_l$ este viteza pe această cale. Pe de altă parte, pentru mecanismul inițial sînt adevărate egalitățile

$$w_i = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \alpha_{ki} W_k \quad (i = 1, 2, \ldots, M).$$

Egalînd părțile drepte ale acestor relații cu cele ale relațiilor (3.41), obținem

$$\sum_k \alpha_{ki} W_k = \sum_l \overline{\alpha}_{li} \overline{W}_l$$

sau, ținînd seama de (3.39),

$$\sum_k \alpha_{ki} W_k - \sum_l \sum_k \gamma_{lk}\, \alpha_{ki} \overline{W}_l = \sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \alpha_{ki} \left(W_k - \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \gamma_{lk} \overline{W}_l \right) = 0. \qquad (3.42)$$

Această egalitate trebuie să fie îndeplinită pentru toți $i = 1, 2, \ldots, M$. O condiție suficientă de îndeplinire a acesteia este anularea tuturor termenilor din paranteze:

$$W_k = \sum_{l=1} \gamma_{lk} \overline{W}_l \qquad (k = 1, 2, \ldots, \mathcal{K}) \qquad (3.43)$$

sau, ceea ce este același lucru,

$$\mathbf{W} = \overline{\boldsymbol{\Gamma}}\, \overline{\mathbf{W}}, \qquad (3.44)$$

unde $\overline{\mathbf{W}}$ este vectorul-coloană cu elementele $\overline{W}_l$. Ecuația (3.44) corelează vitezele necunoscute din $\overline{\mathbf{W}}$ pe căi cu viteze cunoscute din $\mathbf{W}$ pe etape.

Pentru determinarea matricii $\overline{\boldsymbol{\Gamma}}$ folosim din nou condiția de staționaritate a concentrațiilor substanțelor intermediare, $w_i = 0$, pentru $i = M' + 1, \ldots, M$, unde M' este numărul de substanțe de determinat. Această condiție duce, ținînd seama de (3.39), la egalitatea

$$\sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \overline{\alpha}_{li} \overline{W}_l = \sum_l \sum_k \gamma_{lk}\, \alpha_{ki} \overline{W}_l = 0 \qquad (i = M' + 1, \ldots, M),$$

pentru îndeplinirea căreia este suficientă condiția

$$\sum_{k=1}^{\mathcal{K}} \gamma_{lk}\, \alpha_{ki} = 0 \quad (l = 1, 2, \ldots, \mathcal{L};\quad i = M' + 1, \ldots, M)$$

sau

$$\overline{\Gamma}^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\alpha}^* = 0. \qquad (3.45)$$

Această condiție se numește, după Horiuti, condiție de staționaritate. Compararea ei cu ecuația (3.33) arată că este identică cu aceasta, astfel că $\overline{\mathbf{\Gamma}} = \mathbf{\Gamma}$, sau că $\overline{\mathbf{\Gamma}}$ se deosebește de $\mathbf{\Gamma}$ printr-o transformare liniară a coloanelor matricii $\mathbf{\Gamma}$, permisă pentru soluțiile sistemului (3.45) sau (3.33).

După Horiuti, condiția de staționaritate exprimă faptul că coeficienții stoichiometrici pentru substanțele intermediare, în ecuațiile stoichiometrice pe căi, trebuie să se anuleze. Sistemul de ecuații

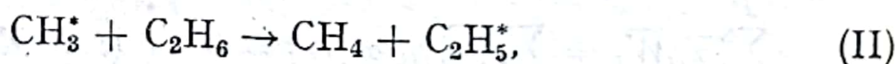
$$(\boldsymbol{\alpha}^*)^{\mathrm{T}}\,\mathbf{\Gamma}_l = 0 \tag{3.46}$$

conține $M - M'$ ecuații și $\mathcal{K}$ necunoscute γ_{kl} $(k = 1, 2, \ldots, \mathcal{K})$; de obicei se presupune că $M - M' < \mathcal{K}$. Dacă substanțele intermediare sînt liniar independente, adică dacă $\rho(\boldsymbol{\alpha}^{*\mathrm{T}}) = M - M'$, numărul de soluții independente din sistemul de ecuații (3.46) este egal cu $\mathcal{K} - (M - M') \equiv \mathcal{K} - I$ (regula lui Horiuti). Printre necunoscutele γ_{kl}, $\mathcal{K} - I$ sînt independente, adică sînt variabile care pot lua valori independente. Alegerea unor valori fixate pentru acestea determină alegerea căilor respective.

Astfel, fiecărui mecanism al unei reacții complexe i se poate asocia un sistem de căi și de viteze corespunzător. Calculul acestor viteze pe baza datelor experimentale legate de variația concentrațiilor substanțelor de determinat permite să se găsească vitezele diferitelor etape ale mecanismului inițial și concentrațiile substanțelor intermediare în fiecare moment. Totodată, dacă concentrațiile substanțelor intermediare sînt legate între ele printr-o relație suplimentară, așa cum este cazul în reacțiile pe suprafețe (concentrația totală a centrilor activi de pe suprafață este constantă și egală, de exemplu, cu 1, în unități relative), trebuie să se ia în considerare aceste relații suplimentare și în sistemul de ecuații complet.

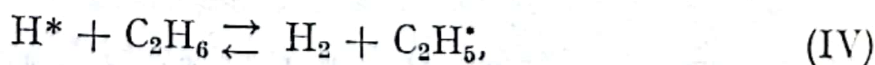
Exemplul 2. La piroliza etanului, mecanismul propus [1] include următoarele etape $(K = 5)$:

$$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^{\bullet}, \tag{I}$$

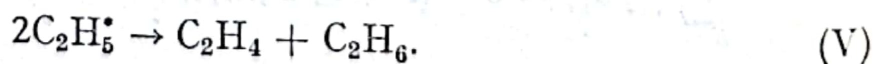


$$CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^{\bullet}, \tag{II}$$

$$C_2H_5^{\bullet} \rightleftarrows C_2H_4 + H^*, \tag{III}$$



$$H^* + C_2H_6 \rightleftarrows H_2 + C_2H_5^{\bullet}, \tag{IV}$$



$$2C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6. \tag{V}$$

În acest caz, substanțele care se determină (reactanți și produși ai unor reacții complexe) sînt C_2H_6, CH_4, C_2H_4 și H_2, iar substanțele

intermediare $-CH_3$, C_2H_5 și H (notate în reacții cu asterisc). Scriem mai întîi matricea stoichiometrică α:

		C_2H_6	CH_4	C_2H_4	H_2	CH_3	H	C_2H_5
		1	2	3	4	5	6	7
$\alpha =$	R_1	−1	0	0	0	2	0	0
	R_2	−1	1	0	0	−1	0	1
	R_3	0	0	1	0	0	1	−1
	R_4	−1	0	0	1	0	−1	1
	R_5	1	0	1	0	0	0	−2
		α_1				α_2		

Rangul matricii α_2 este egal cu 3, astfel că I, numărul de substanțe intermediare independente, este de asemenea 3. Deci, $\mathcal{K} - I = 2$, adică mecanismul are două căi (de bază). Sistemul de ecuații (3.45), care determină căile, are forma

$$\sum_{k=1}^{5} \gamma_{lk}\, \alpha_{ki} = 0 \qquad (l = 1, 2;\ i = 5, 6, 7),$$

adică

$$(+2) \cdot \gamma_{l1} + (-1) \cdot \gamma_{l2} + (0) \cdot \gamma_{l3} + (0) \cdot \gamma_{l4} + (0) \cdot \gamma_{l5} = 0,$$
$$(0) \cdot \gamma_{l1} + (0) \cdot \gamma_{l2} + (+1) \cdot \gamma_{l3} + (-1) \cdot \gamma_{l4} + (0) \cdot \gamma_{l5} = 0,$$
$$(0) \cdot \gamma_{l1} + (+1) \cdot \gamma_{l2} + (-1) \cdot \gamma_{l3} + (+1) \cdot \gamma_{l4} + (-2) \cdot \gamma_{l5} = 0,$$

sau

$$2\gamma_{l1} - \gamma_{l2} = 0,$$
$$\gamma_{l3} - \gamma_{l4} = 0,$$
$$\gamma_{l2} - \gamma_{l3} + \gamma_{l4} - 2\gamma_{l5} = 0.$$

Acest sistem nedeterminat (5 necunoscute, 3 ecuații, rangul matricii coeficienților egal cu 3) poate fi rezolvat prin oricare din metodele descrise în I.2. Trecem de exemplu pe γ_{l4} și γ_{l5} în partea dreaptă, considerîndu-le ca variabile libere:

$$2\gamma_{l1} - \gamma_{l2} = 0,$$
$$\gamma_{l3} = \gamma_{l4},$$
$$\gamma_{l2} - \gamma_{l3} = -\gamma_{l4} + 2\gamma_{l5}.$$

Soluția acestui sistem are următorul aspect general:

$$\gamma_{l1} = \gamma_{l5}, \quad \gamma_{l2} = 2\gamma_{l5}, \quad \gamma_{l3} = \gamma_{l4}.$$

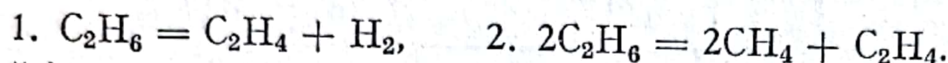
Luăm drept două soluții independente pe acelea care se obțin cînd

$$a)\ \gamma_{l4} = 1, \quad \gamma_{l5} = 0;\ \text{și}\ b)\ \gamma_{l4} = 0, \quad \gamma_{l5} = 1;$$

$$\gamma_1^T = (0,\ 0,\ 1,\ 1,\ 0)\ \text{calea}\ 1;$$
$$\gamma_2^T = (1,\ 2,\ 0,\ 0,\ 1)\ \text{calea}\ 2.$$

Componentele vectorilor γ_1^T și γ_2^T sînt numerele stoichiometrice pentru căile 1 și 2.

Conform cu (3.36), ecuațiile stoichiometrice pentru căi se scriu astfel:



1. $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$, 2. $2C_2H_6 = 2CH_4 + C_2H_4$.

Să găsim acum vitezele pe aceste căi, presupunînd, ca și în cazul ecuațiilor moleculare, că stadiile I, II, V sînt ireversibile, iar stadiile III și IV sînt reversibile.

Ecuațiile (3.43) capătă următoarea formă concretă:

$$\begin{aligned} W_1 &= 0 \cdot \overline{W}_1 + 1 \cdot \overline{W}_2 = k_1 [C_2H_6], \\ W_2 &= 0 \cdot \overline{W}_1 + 2 \cdot \overline{W}_2 = k_2 [C_2H_6][CH_3], \\ W_3 &= 1 \cdot \overline{W}_1 + 0 \cdot \overline{W}_2 = k_3 [C_2H_5] - k_{-3}[C_2H_4][H], \\ W_4 &= 1 \cdot \overline{W}_1 + 0 \cdot \overline{W}_2 = k_4 [C_2H_6][H] - k_{-4}[C_2H_5][H_2], \\ W_5 &= 0 \cdot \overline{W}_1 + 1 \cdot \overline{W}_2 = k_5 [C_2H_5]^2. \end{aligned} \tag{3.46}$$

Am folosit aici notația k_i pentru constantele de viteză ale reacției directe și k_{-i} pentru constantele de viteză ale reacției inverse. Simbolul [ ] arată concentrația substanței respective în unități arbitrare, de exemplu ca presiune parțială.

În acest sistem de ecuații, necunoscutele sînt $\overline{W}_1$, $\overline{W}_2$, $[CH_3]$, $[H]$ și $[C_2H_5]$, adică două viteze pe căi și trei concentrații ale substanțelor intermediare. Celelalte mărimi se presupun cunoscute.

Determinînd pe $\overline{W}_l$ se poate afla fără greutate W_k, apoi w_i, adică vitezele de acumulare și de consum ale fiecărei substanțe. Astfel, viteza de consum a etanului se scrie astfel:

$$w_1 \equiv W_{C_2H_6} = W_1 + W_2 + W_4 - W_5 = 2\overline{W}_2 + \overline{W}_1.$$

Rezultatele exprimate în această formă se pot compara cu datele experimentale și se poate verifica dacă mecanismul este adecvat.

Sistemul de ecuații cinetice (3.46) este neliniar. Expunerea metodelor de rezolvare a acestor sisteme iese din cadrul acestei cărți. Totuși, deoarece în acest exemplu se poate găsi soluția analitică a sistemului

(3.46), vom da pentru completitudine succesiunea operațiilor efectuate pentru aflarea soluției.

Din prima și din a doua ecuație (3.46) rezultă

$$[CH_3] = 2k_1/k_2;$$

din prima și a cincea ecuație,

$$[C_2H_5] = (k_1/k_5\,[C_2H_6])^{1/2},$$

iar din ecuațiile a treia și a patra, ținînd seama de relația obținută pentru $[C_2H_5]$,

$$[H] = \frac{\dfrac{k_1}{k_5}[C_2H_6]^{1/2}\;(k_3 + k_{-4}[H_2])}{k_{-3}[C_2H_4] + k_4[C_2H_6]}.$$

Folosind aceste expresii și, de exemplu, prima și a treia ecuație (3.46), găsim vitezele pe căile $W_2 = k_1[C_2H_6]$:

$$\overline{W}_1 = \left(\frac{k_1}{k_5}[C_2H_6]\right)^{1/2} \frac{k_3k_4[C_2H_6] - k_{-3}k_{-4}[C_2H_4][H_2]}{k_{-3}[C_2H_4] + k_4[C_2H_6]},$$

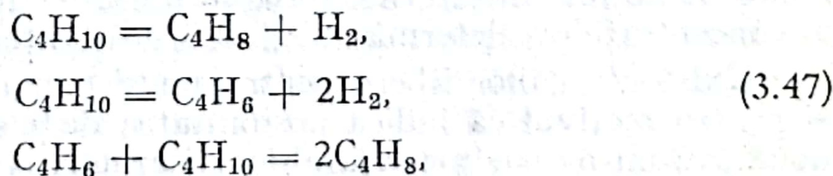
precum și vitezele de consum și de formare a substanțelor. În particular, pentru viteza de consum a $[C_2H_6]$ avem

$$w_{C_2H_6} = \overline{W}_1 + 2\overline{W}_2 = \left(\frac{k_1}{k_5}[C_2H_6]\right)^{1/2} \times$$

$$\times \frac{k_3k_4[C_2H_6] - k_{-3}k_{-4}[C_2H_4][H_2]}{k_{-3}[C_2H_4] + k_4[C_2H_6]} + 2k_1[C_2H_6].$$

Expresiile obținute se folosesc în calcule directe și în compararea rezultatelor cu datele experimentale pentru a verifica dacă un anumit mecanism este adecvat.

Să continuăm examinarea exemplului 1. Celor trei căi determinate cu ajutorul matricii $\overline{\Gamma}$ le corespund ecuațiile stoichiometrice



$$\begin{aligned} C_4H_{10} &= C_4H_8 + H_2,\\ C_4H_{10} &= C_4H_6 + 2H_2, \qquad (3.47)\\ C_4H_6 + C_4H_{10} &= 2C_4H_8, \end{aligned}$$

care, după cum nu este greu să ne convingem, sînt liniar dependente: de exemplu, cea de a treia ecuație este diferența dintre prima ecuație, înmulțită cu doi, și cea de a doua ecuație. Conform teoriei generale a ecuațiilor liniare subdeterminate, matricea $\overline{\Gamma}$ se determină cu exactitate

pînă la o transformare liniară nesingulară oarecare a coloanelor sale. Alegînd drept o astfel de transformare pe cea efectuată prin matricea

$$\mathbf{T} = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\|,$$

trecem de la matricea $\overline{\boldsymbol{\Gamma}}^{\mathrm{T}}$ la o matrice $\overline{\boldsymbol{\Gamma}}_1^{\mathrm{T}}$ de forma

$$\overline{\boldsymbol{\Gamma}}_1^{\mathrm{T}} = \mathbf{T}^{\mathrm{T}}\overline{\boldsymbol{\Gamma}}^{\mathrm{T}} = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2 & 1 & 1 \end{matrix} \right\| \cdot \left\| \begin{matrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -1 & 1 \end{matrix} \right\| =$$

$$= \left\| \begin{matrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{matrix} \right\|.$$

Celor trei căi determinate de matricea $\overline{\boldsymbol{\Gamma}}_1^{\mathrm{T}}$ le corespund următoarele ecuații stoichiometrice:

$$C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2,$$

$$C_4H_{10} = C_4H_6 + 2H_2,$$

$$O = O.$$

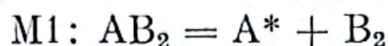
Primele două dintre acestea corespund ecuațiilor (3.47), iar ultima arată că pe a treia cale nu au loc transformări chimice. Astfel de căi se numesc *căi libere* sau identice. Compararea rangului matricilor $\boldsymbol{\alpha}$ și $\boldsymbol{\Gamma}$ (Q și q) arată că apariția căilor libere este legată de condiția $q > Q$ și că numărul de căi libere independente este egal cu $q - Q$.

Punerea în evidență a căilor libere este utilă, deoarece pentru descrierea unei transformări chimice trebuie să se determine în sistem numai Q viteze pe căile ocupate; într-adevăr deși viteza pe orice cale liberă poate fi și diferită de zero, ea nu influențează vitezele de variație a concentrațiilor determinabile ale substanțelor din sistem.

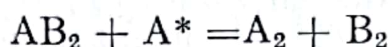
Existența căilor libere pentru un sistem reactant este interesantă și pentru motivul că indică posibilitatea de a scrie pentru acest sistem două sau un număr mai mare de căi cu una și aceeași ecuație stoichiometrică-totală. Într-adevăr, adunarea ecuațiilor moleculare a două căi, una cu ecuația stoichiometrică dată și a doua liberă, permite să se obțină o cale cu aceeași ecuație stoichiometrică.

Apariția căilor libere sau a căilor cu una și aceeași ecuație stoichiometrică înseamnă că pentru o reacție (cu ecuație stoichiometrică dată)

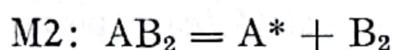
sînt scrise două sau mai multe mecanisme sau, ceea ce este același lucru, două sau cîteva scheme de mecanism. Fiecărei scheme îi corespunde un set de etape (de ecuații moleculare) care se deosebesc de celelalte scheme prin cel puțin o etapă. Evident că adunarea ecuațiilor moleculare corespunzînd la două scheme cu cîte o cale dă schema unui mecanism cu două căi, fiecăreia corespunzîndu-i una și aceeași ecuație stoichiometrică. Pentru fiecare dintre scheme, ca și pentru ansamblul lor, ecuațiile din teoria reacțiilor staționare, date în paragrafele precedente, rămîn valabile, deoarece aceste ecuații au fost obținute fără considerații precise asupra caracterului concret al mecanismului. Drept exemplu vom da următoarele trei scheme de mecanism:



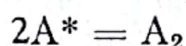
$$\text{M1:}\quad AB_2 = A^* + B_2$$



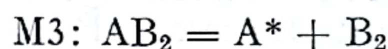
$$AB_2 + A^* = A_2 + B_2$$



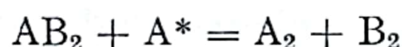
$$\text{M2:}\quad AB_2 = A^* + B_2$$



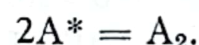
$$2A^* = A_2$$



$$\text{M3:}\quad AB_2 = A^* + B_2$$



$$AB_2 + A^* = A_2 + B_2$$



$$2A^* = A_2.$$

Ca atom A poate fi luat Cl, iar ca atom B poate fi luat O. Primele două scheme sînt cu cîte o singură cale, iar a treia, cu două căi.

Ecuațiile stoichiometrice pentru cele trei scheme coincid:

$$2AB_2 = A_2 + 2B_2$$

Schema M3 reprezintă ansamblul schemelor M1 și M2. În cazul M3 se poate afirma că reacția decurge simultan prin două mecanisme, M1 și M2, ale căror ecuații stoichiometrice totale coincid.

În general, la alegerea unei scheme de mecanism trebuie să ținem seama de o anumită neunicitate a rezultatelor, deoarece unei anumite cinetici experimentale îi pot corespunde, în egală măsură, cîteva scheme diferite de mecanism. Cu cît ne străduim să răspundem mai exact la întrebarea: care anume mecanism trebuie ales? cu atît mai mari sînt cerințele asupra volumului cercetărilor experimentale. Deseori se clarifică și faptul că reacția decurge după cîteva scheme, dintre care multe pot domina în anumite etape de realizare a reacției. Aici situația este analoagă multor altor probleme din chimie, numite probleme inverse, cînd din date experimentale se cere să se determine forma funcțională a ecuațiilor inițiale, a potențialelor etc. De regulă, toate aceste probleme fără condiții suplimentare se rezolvă într-un mod care nu este unic, iar această neunicitate se reduce pe măsura amplificării datelor experimentale. Pînă în prezent, la rezolvarea acestor probleme un rol important l-au avut diferite considerații experimentale și principiile extremale. De exemplu, dacă două scheme redau la fel de bine cinetica

observată, atunci se preferă, în condiții egale, schema care include un număr mai mic de etape și ecuații moleculare de ordin mai mic.

Trebuie să subliniem că metodele de studiu al cineticii prezentate în acest paragraf sînt aproximative, deoarece se bazează pe ipoteza că vitezele de variație a concentrațiilor substanțelor intermediare sînt staționare. În afară de cele arătate, de această ipoteză este legată pierderea posibilității de a determina constantele vitezelor tuturor reacțiilor moleculare, întîlnită în multe cazuri, deoarece după eliminarea concentrațiilor substanțelor intermediare, constantele din ecuațiile finale se află în astfel de combinații care exclud determinarea lor separată (vezi exemplul 2). Mai mult, constantele pentru un șir de etape pot să nu apară în egalitățile obținute.

Totuși, aceste metode duc în multe cazuri la o rezolvare foarte eficace a ecuațiilor cinetice, îndeosebi în cazul unor procese tehnologice complicate. Metodele de rezolvare exactă, care permit să se efectueze o analiză completă a unui sistem de reacție complex [2, 5, 8], necesită de regulă pentru rezolvare un timp de calcul lung pe calculatoare electronice, deși mărirea exactității poate fi neesențială din punct de vedere practic.

La folosirea unor metode aproximative este necesar să se dea o atenție deosebită corectitudinii prelucrării datelor experimentale. Acest lucru este important pentru acele sisteme în care pentru o schemă de mecanism, numărul datelor experimentale întrece numărul de date necesare pentru calcul, cu alte cuvinte pentru sistemele supradeterminate.

Să presupunem, de exemplu, că concentrațiile (sau vitezele de variație a acestora) a M reactanți sînt cunoscute pentru un sistem de reacție, cu $M > Q$, Q fiind rangul matricii stoichiometrice $\boldsymbol{\alpha}$. În acest caz, problema determinării mărimii vitezelor reacțiilor pe diferite căi independente ale reacției, ($\overline{W}_1, \overline{W}_2, \ldots, \overline{W}_{\mathcal{L}}$), se reduce la rezolvarea a M ecuații liniare cu $\mathcal{L}$ necunoscute, pe baza datelor experimentale asupra vitezelor de transformare a substanțelor ($w_1, w_2, \ldots, w_M$):

$$w_i = \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \alpha_{il} \overline{W}_l \quad (i = 1, 2, \ldots, M). \tag{3.48}$$

Acest sistem de ecuații este în general incompatibil, deoarece pentru determinarea lui $\overline{W}_l$ se cere să se dea vectorul cu Q componente al compoziției, referitor la substanțele-cheie. Pentru acest sistem se poate alcătui vectorul abaterilor $\mathbf{V}$, cu componentele

$$V_i = \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \alpha_{il} \overline{W}_l - w_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, M),$$

care se pot determina printr-o metodă oarecare, folosită pentru sistemele supradeterminate (în particular, prin minimizarea unei norme oarecare a vectorului $\mathbf{V}$). Sînt cunoscute lucrări în care pentru rezolvarea

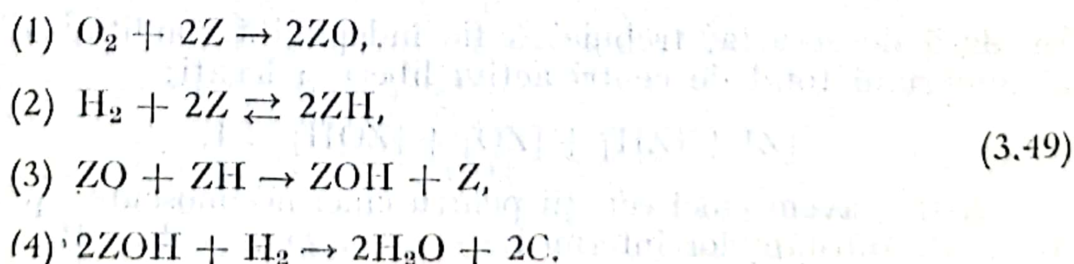
sistemului (3.48) s-a folosit metoda celor mai mici pătrate [5, 6, 8] și metoda lui Cebîșev (vezi [11]). Remarcăm că metoda celor mai mici pătrate duce deseori în astfel de probleme la rezultate absurde — valori negative ale lui $\overline{W}_l$. Prin metoda lui Cebîșev se obțin rezultate rezonabile, deoarece se introduc de la început astfel de condiții asupra mărimilor $\overline{W}_l$, încît acestea să fie nenegative. O astfel de comparare a celor două metode este totuși insuficient de corectă, deoarece pentru unele probleme metoda celor mai mici pătrate poate fi folosită într-o formă în care se impun condiții suplimentare asupra mărimilor W_l. Afirmația că metoda lui Cebîșev conduce la o condiționare mai bună decît metoda celor mai mici pătrate trebuie de asemenea privită cu reticență, deoarece statistica exemplului pe baza căruia am făcut această afirmație este proastă (numărul de ecuații este egal cu 6 iar numărul necunoscutelor este 4).

4. Exemplu: oxidarea hidrogenului pe platină

În încheierea capitolului, să examinăm un exemplu de reacție complexă — oxidarea hidrogenului pe platină, pentru care se pot propune cîteva scheme diferite de mecanism. Exemplul se bazează pe lucrarea lui Temkin și Kuceaev [3].

Cercetările experimentale arată că, în funcție de presiunea parțială a hidrogenului, pentru viteza totală se pot separa două domenii diferite în ceea ce privește comportarea cinetică (I și II). În domeniul I, la presiuni parțiale p_{H_2} mici ale hidrogenului, reacția se accelerează odată cu creșterea lui p_{H_2}, la început la puterea întîi iar apoi la o putere mai mare. În domeniul II, la p_{H_2} mai mari, viteza reacției nu depinde de p_{H_2} și este proporțională cu presiunea parțială p_{O_2} a oxigenului. Trecerea între domenii se face destul de net. În afară de aceasta, în nici unul dintre domenii viteza reacției nu depinde de presiunea parțială p_{H_2O} a H_2O. Pentru ca mecanismele propuse pentru reacția respectivă să existe, ele trebuie să explice comportarea indicată a vitezei reacției pe tot intervalul de măsurare a presiunii p_{H_2}.

Începem examinarea cu următoarea schemă de mecanism (schema I):



$$
\begin{aligned}
&(1)\quad O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO,\\
&(2)\quad H_2 + 2Z \rightleftarrows 2ZH,\\
&(3)\quad ZO + ZH \rightarrow ZOH + Z,\\
&(4)\quad 2ZOH + H_2 \rightarrow 2H_2O + 2C.
\end{aligned}
\qquad (3.49)
$$

Aici Z este centru activ liber de pe suprafață. Mecanismul (3.49) include patru substanțe intermediare superficiale, Z, ZO, ZH și ZOH, dintre care H, O și OH sînt adsorbite pe suprafață. Matricea stoichiometrică **α** are forma

$\boldsymbol{\alpha} =$

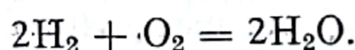
	H_2	O_2	H_2O	Z	ZH	ZO	ZOH
R_1		−1		−2		2	
R_2	−1			−2	2		
R_3				1	−1	−1	1
R_4	−1		2	2			−2
	$\boldsymbol{\alpha}_1$			$\boldsymbol{\alpha}^*$			

Rangul matricii **α*** pentru substanțele intermediare este 3, adică numărul de necunoscute dintre aceste substanțe este de asemenea 3.

Conform regulii formulate în § 3, numărul de căi pentru mecanismul dat este egal cu 1 ($\mathcal{K} - I = 4 - 3 = 1$). Numerele stoichiometrice ale acestei căi, determinate ca soluții ale sistemului $(\boldsymbol{\alpha}^*)^T \boldsymbol{\Gamma} = 0$, sînt componente ale vectorului

$$\gamma^T = (\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4) = (1, 1, 2, 1),$$

iar ecuația stoichiometrică pentru o cale are forma:



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Pe baza cercetărilor stoichiometrice se poate admite că etapa (2) este reversibilă, iar celelalte etape sînt ireversibile. Cu această presupunere, sistemul de ecuații cinetice (3.43) se scrie ($[O_2] = p_{O_2}$, $[H_2] = p_{H_2}$):

$$W_1 = \overline{W}_1 = k_1 p_{O_2}[Z]^2, \; W_2 = \overline{W}_1 = k_2 p_{H_2}[Z]^2 - k_{-2}[ZH]^2, \quad (3.50)$$
$$W_3 = 2\overline{W}_1 = k_3[ZO][ZH], \; W_4 = \overline{W}_1 = k_4 p_{H_2}[ZOH]^2.$$

În afară de aceasta, trebuie să fie îndeplinită condiția de conservare a numărului total de centri activi liberi și legați:

$$[Z] + [ZH] + [ZO] + [ZOH] = 1. \quad (3.51)$$

Astfel, avem cinci ecuații pentru cinci necunoscute: patru concentrații ale substanțelor intermediare și viteza pe calea $\overline{W}_1$.

Compararea celei dintîi cu cea de a doua ecuaţie din (3.50) arată că trebuie să fie îndeplinită inegalitatea

$$k_1 p_{O_2} \leqslant k_2 p_{H_2}.$$

Rezolvînd (3.50) în raport cu concentraţiile substanţelor intermediare, obţinem

$$[Z]^2 = \frac{1}{k_1 p_{O_2}} \overline{W}_1; \quad [ZH]^2 = \frac{1}{k_{-2}} \left(\frac{k_2 p_{H_2}}{k_1 p_{O_2}} - 1 \right) \overline{W}_1;$$

$$[ZO]^2 = \frac{4k_{-2}}{k_3^2} \left(\frac{k_2 p_{H_2}}{k_1 p_{O_2}} - 1 \right)^{-1} \overline{W}_1; \quad [ZOH]^2 = \frac{1}{k_4 p_{H_2}} \overline{W}_1.$$

Pentru $k_2 p_{H_2} \gg k_1 p_{O_2}$, adică în domeniul unor presiuni parţiale p_{H_2} mari, sînt adevărate egalităţile aproximative

$$[ZH]^2 = \frac{1}{k_{-2}} \frac{k_2 p_{H_2}}{k_1 p_{O_2}} \overline{W}_1; \; [ZO]^2 = \frac{4k_{-2}}{k_3^2} \frac{k_1 p_{O_2}}{k_2 p_{H_2}}.$$

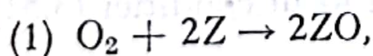
Înlocuind aceste relaţii în (3.51), găsim

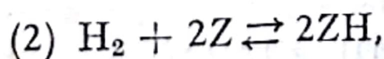
$$\overline{W}_1 = \left(\sqrt{\frac{1}{k_1 p_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 p_{H_2}}{k_{-2} k_1 p_{O_2}}} + \sqrt{\frac{4k_{-2} k_1 p_{O_2}}{k_3^2 k_2 p_{H_2}}} + \sqrt{\frac{1}{k_4 p_{H_2}}} \right)^{-2}$$

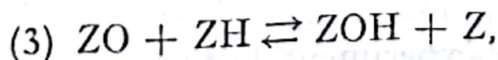
$$= \frac{p_{H_2}}{\left(\sqrt{\frac{p_{H_2}}{k_1 p_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2}{k_{-2} k_1 p_{O_2}}}\, p_{H_2} + \sqrt{\frac{4k_{-2} k_1 p_{O_2}}{k_3^2 k_2}} + \sqrt{\frac{1}{k_4}} \right)^2}.$$

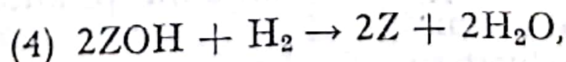
Această expresie este foarte greu de pus în concordanţă cu rezultatele experimentale, care arată independenţa lui $\overline{W}_1$ de p_{H_2} la presiuni parţiale mari ale hidrogenului. Deci, schema dată este prea puţin utilă pentru descrierea mecanismului.

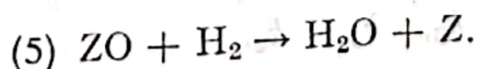
Să încercăm să modificăm schema prin introducerea a încă unei etape (schema II):


(1) $O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO,$


(2) $H_2 + 2Z \rightleftarrows 2ZH,$


(3) $ZO + ZH \rightleftarrows ZOH + Z,$


(4) $2ZOH + H_2 \rightarrow 2Z + 2H_2O,$


(5) $ZO + H_2 \rightarrow H_2O + Z.$

În acest caz, obținem

$\alpha =$

	H_2	O_2	H_2O	Z	ZH	ZO	ZOH
R_1		-1		-2		2	
R_2	-1			-2	2		
R_3				1	-1	-1	1
R_4	-1		2	2			-2
R_5	-1		1	1		-1	

α_1 $\qquad\qquad$ α^*

Rangul matricii α^* este 3, astfel că numărul de substanțe intermediare independente se conservă, ca și în cazul anterior. Pe de altă parte, $\mathcal{K} - I = 5 - 3 = 2$, adică numărul de căi se mărește la două. Numerele stoichiometrice pentru prima cale pot fi luate aceleași ca și cele găsite mai înainte, adăugînd la a cincea reacție numărul stoichiometric $\gamma_5 = 0$:

$$\gamma_1^{\mathrm{T}} = (1,\ 1,\ 2,\ 1,\ 0).$$

Drept numere stoichiometrice pentru cea de a doua cale pot fi luate componentele vectorului

$$\gamma_2^{\mathrm{T}} = (1,\ 0,\ 0,\ 0,\ 2),$$

obținute prin rezolvarea sistemului $(\alpha^*)^{\mathrm{T}}\Gamma = 0$.

Așa cum s-a arătat în lucrarea [3], acoperirea suprafeței de platină cu hidrogen este neglijabilă. De aceea, în locul condiției (3.51) se poate folosi ecuația

$$[Z] + [ZO] + [ZOH] = 1.$$

În afară de aceasta, analiza datelor experimentale a dus pe autorii acestei lucrări la concluzia că

$$k_2 \ll k_4, \quad k_{-2} \ll k_3, \quad k_5 \sim k_2.$$

Cu condiția îndeplinirii acestor relații, s-a arătat că:

a) dacă $k_2 p_{H_2} \ll k_1 p_{O_2}$, atunci $W_2 \gg W_{-2}$, astfel că în cea de a doua etapă se poate neglija mărimea W_{-2}. Pentru viteza $W = \overline{W}_1 + \overline{W}_2$ este adevărată egalitatea

$$W = k_1 p_{O_2} \left[\frac{\sqrt{a^2 + 8x} - a}{4x} \right]^2,$$

unde

$$a = 1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}, \qquad x = \frac{(k_1 p_{O_2} - k_2 p_{H_2})}{k_5 p_{H_2}};$$

b) dacă $k_2 p_{H_2} \ll k_1 p_{O_2}$,

$$W = \frac{1}{2} k_5 p_{H_2}.$$

c) dacă $x \ll 1$, $\overline{W}_1 \gg \overline{W}_2$, astfel că reacția decurge în fond pe prima cale.

d) în sfîrșit, la p_{H_2} mari, cînd $k_2 p_{H_2} > k_1 p_{O_2}$,

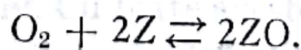
$$W = k_1 p_{O_2}.$$

Astfel, mecanismul cu două căi (schema II) permite să se descrie corect efectele observate experimental.

Totuși, acest mecanism nu este unicul posibil. Astfel, mecanismul cu două căi (schema III)

$$\begin{aligned}
&(1)\ O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO,\\
&(2)\ H_2 + 2Z \rightarrow 2ZH,\\
&(3)\ ZO + ZH \rightarrow ZOH + Z,\\
&(4)\ ZOH + ZH \rightarrow H_2O + 2Z,\\
&(5)\ ZO + H_2 \rightarrow H_2O + Z
\end{aligned}$$

dă o descriere experimentală a datelor comparabilă cu cea dată de schema II. Mai mult, s-a dovedit că schema I se situează de asemenea printre cele care dau un mecanism adecvat, dacă se presupune că etapa (1) a acestui mecanism este reversibilă:



$$O_2 + 2Z \rightleftarrows 2ZO.$$

Este puțin util să continuăm o astfel de enumerare a mecanismelor. Compararea mecanismelor enumerate arată totuși o particularitate comună: creșterea presiunii parțiale a hidrogenului trebuie să ducă la o eliberare practic completă a suprafeței de ZO și la o relație determinată între p_{H_2} și p_{O_2}. De aceea, cercetarea diferitelor mecanisme trebuie să se facă astfel ca particularitatea dată să fie reflectată de mecanismul propus.

BIBLIOGRAFIE

1. BENSON S., *Osnovî himiceskoi kinetiki*, Mir, Moscova, 1964.
2. *Vsesciuznaia konferenţiia po himiceskim reaktoram*, vol. 3, Izd-vo SO A.N. S.S.S.R., Novosibirsk, 1965.
3. KUCEAEV V. L., TEMKIN M. I., *Izucenie mehanizma reakţii vodoroda s kislorodom na platine s pomoşciu ionno-ionnoi emissii*, Kinetika i kataliz, 13 (4), 1024–1032(1972).
4. MALKIN I. A., OSTROVSKI G. M., SNAGOVSKI IU. S., *Issledovanie kinetiki slojnîh kataliticeskih reakţii s pomoşciu elektronnîh maşin*, în Documentele celui de al IV-lea Congres de cataliză.
5. *Modelirovanie i optimizaţia kataliticeskih proţessov*, Nauka, Moscova, 1965.
6. OSTROVSKI G. M., VOLIN IU. M., Metodî optimizaţii himiceskih reaktorov, Himiia, Moscova, 1967.
7. PISARENCO V. N., POGORELOV A. G., *Planirovanie kineticeskih issledovanii*, Nauka, Moscova, 1969.
8. *Primenenie vicislitelnoi matematiki v himiceskoi i fiziceskoi kinetike*, Nauka, Moscova, 1969.
9. SEMENOV N. N., *Kinetika slojnîh gomoghennîh reakţii*, Jurn. Fiz. Himii, (5), 685–697(1938).
10. SLINKO M. G., *Kineticeskie issledovaniia-osnova matematiceskogo modelirovaniia himiceskih proţessov i reaktorov*, Kinetika i kataliz, 13(3), 566–580(1972).
11. SLINKO M. G., SPIVAK S. I., Timoşenko V. I., *O kriteriiah opredeleniia parametrov kineticeskih modelei*, Kinetika i kataliz, 13(6), 1570–1578(1972).
12. TEMKIN M. I., *Teoriia staţionarnîh reakţii*, în culegerea *Naucinîe osnovî podbora i proizvodstva katalizatorov*, Izd-vo SO A.N. S.S.S.R., Novosibirsk, 46–67, 1964.
13. TEMKIN M. I., *Kinetika staţionarnîh slojnîh reakţii*, în culegerea *Mehanizm i kinetika slojnîh kataliticeskih reakţii*, Nauka, Moscova, pp. 57–72, 1970.
14. TEMKIN M. I., *Teoreticeskie modeli kinetiki ghetereghennîh kataliticeskih reakţii*, Kinetika i kataliz, 13(3), 555–564(1972).
15. FRANK-KAMENEŢKII D. A., *Kinetika slojnîh reakţii*, Uspehi himii, **10**, 373–415 (1941).
16. ARIS R., *Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions. II. Some Addenda*, Arch. Rational Mech. Anal., **27**, 356–364(1968).
17. BODENSTEIN M., *Photochemische Kinetik des Chlorknallgases*, Z. Phys. Chem., **85**, 329–397(1913).
18. HORIUTI J., *Stoichiometrische Zahlen und die Kinetik der chemischen Reaktionen*, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., 5(1), 1–26(1957).
19. HORIUTI J., NAKAMURA T., *Stoikiometric Number and the Theory of Steady Reactions*, Z. Phys. Chem., Neue Folge, 11(5,6), 358–365(1957).
20. HORIUTI J., NAKAMURA T., *On the Theory of Heterogeneous Catalysis*, in *Advances in Catalysis*, vol. **17**, Academic Press, New York, pp. 1–74, 1967.

ANEXĂ

Reprezentarea matricială a funcțiilor termodinamice

Pentru studiul termodinamic al proceselor care au loc într-un sistem este necesară, de regulă, cunoașterea modificării diferitelor funcții care caracterizează sistemul. Astfel, pentru procesele care decurg la presiune constantă sînt necesare mărimile variațiilor entalpiei (ΔH), entropiei (ΔS), capacității calorice (ΔC_p), potențialului izobar (ΔG), precum și mărimea constantei de echilibru (K_p). Datele privind variația entalpiei și a capacității calorice sînt necesare pentru calculul bilanțului termic și pentru determinarea influenței temperaturii asupra constantei de echilibru, datele asupra variației potențialului izobar pentru calculul echilibrelor etc.

De obicei, funcțiile termodinamice ca funcții de temperatură se dau tabelate. Folosirea acestor tabele include citirea valorilor din tabele, interpolarea lor și folosirea mărimilor interpolate în calcul. Insuficiența unui astfel de mod de reprezentare a funcțiilor este evidentă: tabelele ocupă mult loc, iar procedeul de obținere a valorii căutate cere mult timp. Reprezentarea analitică este mai comodă, deși duce la unele pierderi în exactitate datorită aproximării unora dintre funcții pe intervalul de temperatură respectiv. Cu toate acestea, ea permite să se reducă datele la o matrice simplă a proprietăților termodinamice. Mărimi ca entalpia, entropia și altele pot fi obținute fără greutate din această matrice prin operații matriciale simple. Ecuațiile matriciale obținute sînt foarte utile pentru calculul unor sisteme mari, cu multe componente, pe calculatoare electronice. În această anexă vom arăta cum se obține o astfel de reprezentare matricială și cum poate fi ea folosită.

Ecuaţiile fundamentale pentru substanţele simple

Pentru substanţele simple, adică pentru substanţele individuale aflate într-o anumită fază, capacităţile calorice C_p în funcţie de temperatură se aproximează. De regulă, o astfel de aproximare se face prin funcţii polinomiale, de exemplu de forma

$$C_p(T) = m_1 + m_2 T + m_3 T^{-2}, \tag{A.1}$$

$$C_p(T) = m_1 + m_2 T + m_3 T^2 + m_4 T^3 + m_5 T^{-2},$$

sau prin combinaţii liniare ale funcţiilor de T:

$$C_p = \sum_{j=1}^{n} m_j f_j(T), \tag{A.2}$$

unde m_j sînt constante care depind de natura compusului, iar $f_j(T)$ sînt funcţii date.

După cum se ştie, derivatele mărimilor H şi S în raport cu temperatura, la presiune constantă, sînt funcţiile $C_p(T)$ şi T:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p(T); \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p(T)}{T} \tag{A.3}$$

şi deci

$$H(T_1) = H(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} C_p(T)\mathrm{d}T, \tag{A.4}$$

$$S(T_1) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_p^{\mathrm{C}}(T)}{T}\mathrm{d}T, \tag{A.5}$$

unde în paranteze sînt indicate acele valori ale temperaturii pentru care sînt luate funcţiile termodinamice corespunzătoare. Înlocuind (A.2) în (A.4) şi (A.5) găsim

$$H(T_1) = H(T_0) + \sum_{j=1}^{n} m_j \int_{T_0}^{T_1} f_j(T)\mathrm{d}T \tag{A.6}$$

şi

$$S(T_1) = S(T_0) + \sum_{j=1}^{n} m_j \int_{T_0}^{T_1} \frac{f_j(T)}{T}\mathrm{d}T. \tag{A.7}$$

Pentru a reprezenta cît mai unitar aceste expresii, trebuie efectuate cîteva transformări simple. În primul rînd, folosind proprietatea unei integrale finite, conform căreia

$$\int_a^b = \int_c^b - \int_c^a,$$

se poate scrie

$$\int_{T_0}^{T_1} f_j(T)\,\mathrm{d}T = \int_{T_j}^{T_1} f_j(T)\,\mathrm{d}T - \int_{T_j}^{T_0} f_j(T)\,\mathrm{d}T$$

și

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{f_j(T)}{T}\,\mathrm{d}T = \int_{T_j}^{T_1} \frac{f_j(T)}{T}\,\mathrm{d}T - \int_{T_j}^{T_0} \frac{f_j(T)}{T}\,\mathrm{d}T, \tag{A.8}$$

unde T_j sînt valori fixate ale temperaturii din intervalul de temperaturi în care este adevărată aproximarea (A.2). O astfel de desfacere a integralelor în două componente permite să se introducă două seturi de funcții prin care se exprimă $H(T)$ și $S(T)$, și anume

$$I_j(T) \equiv \int_{T_j}^{T} f_j(T)\,\mathrm{d}T \tag{A.9}$$

$$J_j(T) \equiv \int_{T_j}^{T} \frac{f_j(T)}{T}\,\mathrm{d}T. \tag{A.10}$$

Egalitățile (A.8) devin

$$\int_{T_0}^{T_1} f_j(T)\,\mathrm{d}T = I_j(T_1) - I_j(T_0),$$

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{f_j(T)}{T}\,\mathrm{d}T = J_j(T_1) - J_j(T_0), \tag{A.11}$$

iar egalitățile (A.6) și (A.7) trec în următoarele:

$$H(T) = \left[H(T_0) - \sum_{j=1}^{n} m_j I_j(T_0)\right] - \sum_{j=1}^{n} m_j I_j(T), \tag{A.12}$$

$$S(T) = \left[S(T_0) - \sum_{j=1}^{n} m_j J_j(T_0)\right] - \sum_{j=1}^{n} m_j J_j(T). \tag{A.13}$$

Din motive de simplitate, am înlocuit aici pe T_1 cu T. Mai introducem următoarele notații:

$$m_{n+1} \equiv H(T_0) - \sum_{j=1}^{n} m_j I_j(T_0), \tag{A.14}$$

$$I_{n+1}(T) \equiv 1, \quad J_{n+1}(T) \equiv 0,$$

$$m_{n+2} \equiv S(T_0) - \sum_{j=1}^{n} m_j J_j(T_0), \tag{A.15}$$

$$I_{n+2}(T) \equiv 0, \quad J_{n+2}(T) \equiv 1.$$

Egalitățile (A.12) și (A.13) duc în final la forma

$$H(T) = \sum_{j=1}^{n+2} m_j I_j(T), \tag{A.16}$$

$$S(T) = \sum_{j=1}^{n+2} m_j J_j(T). \tag{A.17}$$

În această formă, $H(T)$ și $S(T)$ sînt combinații liniare ale funcțiilor de temperatură $I_j(T)$ și $J_j(T)$; aceste funcții sînt *cunoscute*, deoarece sînt integrale determinate din funcțiile $f_j(T)$ și $\frac{f_j(T)}{T}$.

La rîndul său, entalpia și entropia substanțelor sînt mărimi luate ca bază în calculul potențialului izobar,

$$G(T) = H(T) - TS(T). \tag{A.18}$$

În afară de aceasta, cunoașterea entropiei permite să se determine influența temperaturii asupra potențialului izobar G, deoarece

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S(T), \tag{A.19}$$

$$G(T) = G(T_0) - \int_{T_0}^{T} S(T)\,\mathrm{d}T. \tag{A.20}$$

Înlocuind expresiile (A.16) pentru $H(T)$ și (A.17) pentru $S(T)$ în egalitatea (A.18), ajungem la o expresie analoagă pentru $G(T)$:

$$G(T) = \sum_{j=1}^{n+2} m_j L_j(T), \tag{A.21}$$

$$L_j(T) = I_j(T) - TJ_j(T). \tag{A.22}$$

Astfel, entalpia, entropia și potențialul izobar al substanțelor simple la presiune dată pot fi calculate ca niște combinații liniare de funcții de temperatură cunoscute, care *nu depind* de natura compușilor concreți pentru care se efectuează calculul. Pentru fiecare compus proprietățile indicate pot fi calculate dacă este cunoscută funcția de aproximare pentru capacitatea calorică și valoarea corespunzătoare a proprietății la o temperatură T_0 oarecare.

Ecuațiile fundamentale pentru sisteme cu mai multe componente

Egalitățile (A.16), (A.17) și (A.22) au fost scrise pentru substanțe simple. Pentru fiecare componentă (substanță) a unui sistem cu mai multe componente în care se poate neglija efectul de amestecare, entalpia, entropia și potențialul izobar sînt funcții cu formă identică (i este indicele componentei):

$$H_i = \sum_{j=1}^{n+2} m_{ij} I_j,$$

$$S_i = \sum_{j=1}^{n+2} m_{ij} J_j, \tag{A.23}$$

$$G_i = \sum_{j=1}^{n+2} m_{ij} L_j.$$

Dacă se poate neglija efectul de amestecare, entalpia H a sistemului ca întreg este sumă a entalpiilor parțiale:

$$H = \sum_{i=1}^{M} x_i H_i, \tag{A.24}$$

unde x_i este numărul de moli ai substanței în sistem, H_i este entalpia acestei substanțe, iar M este numărul de substanțe din sistem. Expresii analoage se scriu și pentru S și G:

$$S = \sum_{i=1}^{M} x_i S_i, \tag{A.25}$$

$$G = \sum_{i=1}^{M} x_i G_i.$$

Pentru un sistem cu mai multe componente este esențială de asemenea noțiunea de potențial izobar de reacție,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{A.26}$$

și aceea de potențial izobar standard al reacției,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \tag{A.27}$$

unde K_p este constanta de echilibru. Modificarea entalpiei în decursul reacției determină influența temperaturii asupra lui $\ln K_p$, deoarece

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H(T)}{RT^2},$$

de unde

$$\ln K_p(T) = \ln K_p(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H(T)}{RT^2}\,\mathrm{d}T. \tag{A.28}$$

Înlocuind aici expresiile pentru $\Delta H(T)$ prin variația capacității calorice ΔC_p și folosind reprezentarea capacității calorice, indicate mai sus, sub forma unei combinații liniare $f_j(T)$, pentru $\ln K_p$ se pot obține relații care să reprezinte pe $\ln K_p$ sub forma unei combinații liniare de funcții de temperatură cunoscute, care nu depind de natura compușilor pentru care se efectuează calculul.

Folosind pentru transformările (A.24) și (A.25) relația (A.23), obținem următoarele egalități:

$$H = \sum_{i=1}^{M} x_i \left(\sum_{j=1}^{n+2} m_{ij} I_j\right) = \sum_i \sum_j x_i m_{ij} I_j,$$

$$S = \sum_i \sum_j x_i m_{ij} J_j,$$

$$G = \sum_i \sum_j x_i m_{ij} L_j,$$

$$(i = 1, 2, \ldots, M;\ j = 1, 2, \ldots, n+2). \tag{A.29}$$

Să trecem acum la notație matricială. Pentru aceasta, introducem vectorii-coloană **X, I, J, L** și matricea $\mathfrak{M}$, conform egalităților

$$\mathbf{X} = \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_M \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{I} = \begin{Vmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_{n+2} \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{J} = \begin{Vmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_{n+2} \end{Vmatrix}, \quad \mathbf{L} = \begin{Vmatrix} L_1 \\ L_2 \\ \vdots \\ L_{n+2} \end{Vmatrix} \tag{A.30}$$

și

$$\mathfrak{M} = \begin{Vmatrix} m_{11} & m_{12} \dots & m_{1,n+2} \\ m_{21} & m_{22} & m_{2,n+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ m_{M1} & m_{M2} & m_{M,n+2} \end{Vmatrix}. \tag{A.31}$$

Expresiile (A.29) pentru H, S și G se pot transcrie astfel:

$$H = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}\,\mathbf{I} = \mathbf{I}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{X},$$

$$S = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}\,\mathbf{J} = \mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{X},$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}\,\mathbf{L} = \mathbf{L}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}^{\mathrm{T}}\mathbf{X}. \tag{A.32}$$

În această notație, mărimile m_{ij} pot fi interpretate drept componente ale vectorilor $\mathfrak{M}_i^{\mathrm{T}}$ ai proprietăților termodinamice. Fiecare linie $\mathfrak{M}_i^{\mathrm{T}}$ a matricii $\mathfrak{M}$ corespunde uneia din substanțele din sistem. Vom numi matricea $\mathfrak{M}$ matrice termodinamică, iar o astfel de linie a sa — vector termodinamic al substanței i. Elementele m_{ij} ale matricii $\mathfrak{M}$ nu depind de temperatura T, ci numai de natura compusului. Reciproc, componentele vectorilor **I**, **J** și **L** depind numai de T și nu de natura compusului.

O astfel de factorizare a expresiilor permite limitarea la setul de mărimi m_{ij} pentru fiecare compus, în locul unui tabel de valori al proprietăților în funcție de T. Amintim totuși că această factorizare nu este exactă și depinde de forma reprezentării capacității calorice, adică de forma ecuației (A.2).

În general, expresia pentru fiecare proprietate este produsul a trei matrici, fiecare cuprinzînd anumite informații determinate asupra sistemului, care nu depind de alte părți: vectorii **I**, **J** sau **L** sînt determinați de temperatura sistemului, matricea $\mathfrak{M}$ este determinată de compoziția calitativă a sistemului, adică de natura concretă a compușilor existenți în sistem, iar **X** este determinat de compoziția cantitativă a sistemului.

Astfel de egalități pot fi obținute și pentru funcțiile termodinamice ΔH, ΔS și ΔG ale reacțiilor, care depind de asemenea de temperatură. În acest caz, drept x_i se iau coeficienții stoichiometrici ai ecuației chimice respective. Pentru constantele de echilibru se obține conform cu (A.27) o expresie de forma

$$\ln K_p = -\frac{1}{RT}(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathfrak{M}\mathbf{L}). \tag{A.33}$$

Ecuațiile (A.32) au fost obținute presupunînd că efectele de amestecare pot fi neglijate. Această presupunere a fost introdusă pentru a simplifica raționamentele inițiale. Putem acum renunța la această ipoteză. Să introducem entalpia molară parțială și entropia de amestecare

a substanței i, ΔH_i și respectiv ΔS_i, și să adăugăm aceste mărimi la H_i și S_i în (A.23). Pentru funcțiile termodinamice ale sistemului avem atunci

$$H = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}(\mathcal{M}\mathbf{I} + \Delta\mathrm{H}),$$
$$S = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}(\mathcal{M}\mathbf{J} + \Delta\mathrm{S}), \tag{A.34}$$
$$G = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}(\mathcal{M}\mathbf{L} + \Delta\mathrm{G}),$$

unde $\Delta\mathbf{H}$ și $\Delta\mathbf{S}$ sînt vectori-coloană cu componentele ΔH_i și ΔS_i, iar $\Delta\mathbf{G} = \Delta\mathbf{H} - T\Delta\mathbf{S}$.

Mărimile molare parțiale ΔH_i și ΔS_i se caracterizează în general prin aceea că depind de compoziția amestecului. Vectorii $\Delta\mathbf{H}$ și $\Delta\mathbf{S}$ se deosebesc deci prin caracterul lor de vectorii $\mathcal{M}\mathbf{I}$ și $\mathcal{M}\mathbf{J}$: ei se modifică la modificarea compoziției. Cu alte cuvinte, pentru acești vectori factorizarea nu se datorește dependenței de diferite variabile. Totuși, în măsura în care expresiile (A.32) sînt valabile prin aproximarea capacității calorice și pentru vectorii $\Delta\mathbf{H}$ și $\Delta\mathbf{S}$ se pot folosi aproximări asemănătoare.

În primul rînd, se poate presupune că amestecurile și soluțiile sînt ideale. În acest caz,

$$\Delta H_i = 0, \tag{A.35}$$
$$\Delta S_i = -R \ln x_i \quad (i = 1, 2, ..., M),$$

astfel că vectorul $\Delta\mathbf{H}$ se anulează, iar vectorul $\Delta\mathbf{S}$ este funcție numai de compoziție, iar la o compoziție dată se calculează fără greutate.

Egalarea cu zero a entalpiei de amestecare nu este numai o proprietate a amestecurilor (sau soluțiilor) ideale. Ea este caracteristică și pentru o serie de amestecuri și soluții neideale, de exemplu pentru multe soluții ale substanțelor cu greutate moleculară mare în solvenți obișnuiți. Astfel de soluții se numesc *atermale*.

Dacă condiția $\Delta H_i = 0$ nu este îndeplinită, dar se păstrează egalitatea $\Delta S_i = -R\ln x_i$, soluțiile (amestecurile) se numesc *regulare*. Pentru soluțiile regulare, vectorul $\Delta\mathbf{H}$ poate fi scris deseori sub forma

$$\Delta\mathbf{H} = \mathbf{B}\mathbf{X}, \tag{A.36}$$

unde $\mathbf{B}$ este o matrice simetrică oarecare, ale cărei elemente sînt determinate numai de compoziția calitativă a amestecului, adică de caracteristicile compușilor care formează acest amestec, precum și de temperatura T. Cînd o matrice $\mathbf{B}$ este cunoscută, calculul mărimii $\Delta\mathbf{H}$ nu prezintă de asemenea dificultăți.

Astfel, pentru un număr destul de mare de amestecuri vectorii $\Delta\mathbf{H}$ și $\Delta\mathbf{S}$ au o structură simplă și permit descompunerea în componente care depind fiecare de diferite caracteristici ale sistemului (compoziție cantitativă, temperatură etc.) și pot fi calculate în mod simplu.

În raționamentele precedente am presupus că compoziția amestecului (**X**), temperatura (T) și presiunea (P) sînt cunoscute. Dacă în sistem pot avea loc reacții chimice, pentru un P dat funcțiile termodinamice H, S și G depind nu numai de T, ci și de timp (pentru o compoziție inițială dată, compoziția la momente ulterioare va fi determinată de cinetica proceselor din sistem). Pentru starea de echilibru, la început este necesar să se calculeze compoziția de echilibru (vezi II.2.3 și II.2.4), iar apoi să se folosească relațiile (A.32) sau (A.34).

Calculul vectorului proprietăților termodinamice din date tabelate

Să examinăm procedeul concret de obținere a reprezentării matriciale pe un exemplu preluat din lucrarea [1], în care o astfel de reprezentare a fost dată pentru 143 de compuși (proprietățile termodinamice tabelate sînt luate din această lucrare).

Capacitatea calorică a fost aproximată printr-o funcție de forma (A.1),

$$C_p(T) = m_1 + m_2 T + m_3 T^2 + m_4 T^3 + m_5 T^{-2}, \tag{A.37}$$

astfel că

$$f_1(T) = 1,\ f_3(T) = T^2,\ f_5(T) = T^{-2},$$

$$f_2(T) = T,\ f_4(T) = T^3.$$

La calcularea funcțiilor I_j și J_j, pentru toate temperaturile T_j a fost aleasă valoarea de 0 K. Folosind (A.9) și (A.10) găsim

$$I_1(T) = \int_0^T \mathrm{d}T = T,$$

$$I_2(T) = \int_0^T T\,\mathrm{d}T = \frac{1}{2}\,T^2,$$

$$I_3(T) = \int_0^T T^2\,\mathrm{d}T = \frac{1}{3}\,T^3$$

ş.a.m.d. pentru ceilalţi I_j şi J_j. Toate funcţiile f_j, I_j, J_j şi L_j pot fi reprezentate în următorul tabel:

j	$f_j(T)$	$I_j(T)$	$J_j(T)$	$L_j(T)$
1	1	T	T	$T(1 - \ln T)$
2	T	$1/2\ T^2$	T	$-1/2T^2$
3	T^2	$1/3\ T^3$	$1/2\ T^2$	$-1/6\ T^3$
4	T^3	$1/4T^4$	$1/3T^3$	$-1/12T^4$
5	T^{-2}	$-T^{-1}$	$-1/2T^{-2}$	$-3/2T^{-1}$
6	0	1	0	1
7	0	0	1	$-T$

La calcularea mărimilor m_{ij} ($j = 1, 2, ..., 5$), din t . e de funcţii termodinamice s-au luat cîte cinci seturi de valori C_p şi T pentru fiecare substanţă, care au fost reprezentate în ecuaţia (A.37), după care sistemul obţinut de cinci ecuaţii liniare a fost rezolvat în raport cu m_{ij}. Natural că acesta nu este cel mai bun procedeu de determinare a lui m_{ij}. Mai raţional este să se folosească toate valorile C_p şi T existente, prelucrîndu-le pentru intervalul de temperatură examinat.

Cele cinci valori T luate au fost următoarele (în kilograde Kelvin): 1,0; 1,6; 3,0; 4,5 şi 5,7. Au fost apoi calculate mărimile m_{i6} şi m_{i7} prin relaţiile (A.14) şi (A.15), în raport cu valorile lui H, S, I_j şi J_j pentru $T = T_0$. Din orice tabel destul de exact pentru S se pot obţine $S(T_0)$ la o presiune dată. Valorile S pentru solide şi lichide nu depind de presiune. Valorile tabelate pentru gaze sînt date de obicei la presiunea standard de 1 atm. Dacă se consideră m_{i7} la 1 atm, trecerea la alte valori ale presiunii P se face prin adăugarea mărimii $-R \ln P$. Valoarea pentru $H(T_0)$ depinde de alegerea stării de zero, adică de alegerea modului de calcul pentru H. De obicei, se folosesc valorile entalpiei de formare H_E^0 din elemente sau din substanţe simple în starea lor standard. Atunci

$$H(T_0) = [H(T_0) - H^0] + [H^0 - H_E^0],$$

unde H^0 este entalpia de formare la temperatură standard. Ambele mărimi din parantezele pătrate există în tabelele de date termodinamice. Trecerea la valori ale presiunii diferite de 1 atm se face ca şi pentru entropie, prin relaţiile termodinamice obişnuite.

După determinarea valorilor m_{ij} ($j = 1, 2, ..., 7$) pentru fiecare compus, s-au calculat valorile lui C_p, H şi S în intervalul de temperaturi indicat, pe baza formulelor (A. 37), (A.16) şi (A.17). Valorile calculate concordă cu cele tabelate în limite care nu întrec 0,5; 0,10 şi, respectiv, 0,05%.

Exemple de folosire a reprezentării matriciale

Dăm două exemple de folosire a reprezentării matriciale pentru calcularea funcțiilor termodinamice sau a compoziției unor amestecuri.

Exemplul 1. Fie un sistem care conține 16 moli de vapori de apă, H_2O, 84 moli de hidrogen, H_2, 78 moli de oxid de carbon, CO, șase moli de bioxid de carbon, CO_2, și 20 moli de carbon solid, C, la $T = 1500$ K și $P = 2$ atm. Se cere să se calculeze valorile H și S pentru acest sistem.

Folosind tabelul dat mai sus pentru $I_j(T)$ și $J_j(T)$ și tabelul din lucrarea [1] pentru mărimile m_{ij}, se pot scrie vectorii $\mathbf{I}(1,5)$ și $\mathbf{J}(1,5)$ la $T = 1,5$ kilograde Kelvin, precum și matricea $\mathfrak{M}$:

$$\mathbf{I}^T(1,5) = (1,500;\ 1,125;\ 1,125;\ 1,265;\ -0,667;\ 1,000;\ 0,000),$$

$$\mathbf{J}^T(1,5) = (0,4055;\ 1,500;\ 1,125;\ 1,125;\ -0,222;\ 0,000;\ 1,000).$$

Componentele amestecului

		$H_2O(g)$	$H_2(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	C (solid)
	m_{i1}	8,1450	5,7441	8,1394	13,6505	5,9526
	m_{i2}	3,0107	1,6360	0,4955	0,7863	0,0901
	m_{i3}	−5,800	−0,2485	−0,0928	−0,1428	0,0475
$\mathfrak{M}^T =$	m_{i4}	0,0384	0,0162	0,0066	0,0108	−0,0047
	m_{i5}	−0,754	0,072	−0,619	−1,325	−0,946
	m_{i6}	−61,778	−1,449	−30,212	−101,395	−4,138
	m_{i7}	52,504	38,231	55,264	62,953	5,267

Valorile m_{i7} din acest tabel sînt date la presiunea de 1 atm. Vectorul compoziției $\mathbf{X}$ se scrie ca

$$\mathbf{X}^T = (16,\ 84,\ 78,\ 6,\ 20).$$

Presupunînd că amestecul de substanțe în stare de gaz este ideal și că entalpia și entropia de amestecare pentru C(solid) sînt egale cu zero, obținem

$$\Delta\mathbf{H} = 0,$$

$$\Delta\mathbf{S}^T = (55,615;\ 15,187;\ 25,593;\ 32,550;\ 0)$$

(valorile lui $\Delta\mathbf{S}_i$ sînt date în cal/grad).

Avem astfel toți vectorii și matricile necesare pentru calculul lui H și S. Înlocuindu-le în egalitatea (A.34) și efectuînd operația de înmulțire matricială, obținem în final

$$H = -1712,1 \text{ kcal},\quad S = 9,886 \text{ kcal/grad}.$$

Exemplul 2. Să presupunem că pentru sistemul descris mai sus se conservă compoziția și presiunea. Se cere să se determine la ce temperatură T entropia devine egală cu 9,931 kcal/grad.

Temperatura necesară se poate calcula prin metoda aproximărilor succesive a lui Newton-Raphson, luînd drept valoare inițială $T = 1{,}500$ (vezi exemplul 1). Dezvoltînd pe $S(T - \Delta T)$ în serie Taylor, unde $\Delta T = T - T_n$ și T_n este o valoare oarecare a temperaturii în apropierea valorii T, și limitîndu-ne la aproximarea liniară, obținem

$$S(T - \Delta T) \equiv S(T_n) \approx S(T) - \left.\frac{dS}{dT}\right|_T (T - T_n),$$

astfel că

$$T = T_n + \frac{S(T) - S(T_n)}{[dS/dT]_T}. \tag{A.38}$$

Luăm $T_n = T_0 = 1{,}500$ și înlocuim în această relație. Obținem valoarea T_1. Mai departe, înlocuind temperatura T_1 în locul temperaturii T_n, obținem valoarea T_2 ș.a.m.d., atît timp cît $S(T_n)$ nu devine egal cu mărimea $S(T) = 9{,}931$ kcal/mol, în limitele de exactitate date.

Folosind egalitatea (A.34) și faptul că S nu depinde de T, găsim

$$dS/dT = \mathbf{X}^T \mathfrak{M}(dJ(T)/dT),$$

unde, conform tabelului (A.1),

$$(dJ/dT)^T = (T^{-1}, 1, T, T^2, T^{-3}, 0, 0).$$

Pentru $T_0 = 1{,}500$ kgrad K, $S(T_0) = 9{,}886$ kcal/grad, astfel că

$$[dS/dT]_{T=1{,}500} = 1{,}162 \quad \text{(kcal/grad)/kgrad}.$$

Deci, prima valoare îmbunătățită pentru T pe baza relației (A.38) este

$$T_1 = 1{,}500 + \frac{9{,}931 - 9{,}886}{1{,}1625} = 1{,}539 \text{ kgrad}.$$

În cea de a doua etapă a iterațiilor, se obține practic valoarea $T = 1{,}540$ kgrad.

Cu alte cuvinte, reprezentarea matricială a proprietăților termodinamice permite să se rezolve în mod unic și destul de simplu atît problemele directe de găsire a valorilor funcțiilor termodinamice, în condiții exterioare date și pentru o compoziție dată, cît și problemele inverse de aflare a condițiilor — temperatură, presiune, compoziție — pentru care se obțin valorile respective ale funcțiilor termodinamice.

BIBLIOGRAFIE

WIEDERKEHR R.R.V., Matrix Representation of Thermodynamic Properties of Multicomponent Systems, J. Chem. Phys., 37(6), 1192–1199(1962).

METODE
METODE
METODE

Lei 15,50